



TITLE:

シクロプロパンおよびエポキシド
を中心とした小環化合物に関する
研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

奥, 彬

CITATION:

奥, 彬. シクロプロパンおよびエポキシドを中心とした小環化合物に関する研究. 京都大学, 1967, 工学博士

ISSUE DATE:

1967-01-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k656>

RIGHT:

シクロプロパンおよび
エポキシドを中心とした
小環化合物に関する研究

1966年

奥

彬

シクロプロパンおよび
エポキシドを中心とした
小環化合物に関する研究

1966年

奥

彬

目 次

	ページ
1 章 序 論	1
2 章 シクロプロパン環を主鎖中に持つポリマーの合成研究	4
2-1 序	4
2-2. ポリアミド	5
2-2-1. 緒 論	5
2-2-2. 1,2-シクロプロパンジカルボン酸およびその メチル置換体の合成と、立体異性体の分離	6
2-2-3. 界面重縮合法によるポリアミド合成	8
2-3. ポリエステル	11
2-3-1. 緒 論	11
2-3-2. 界面重縮合法によるポリエステル合成	11
2-3-3. 溶液重縮合法によるポリエステル合成	13
2-3-4. エステル交換法によるポリエステル合成	15
2-4. ポリウレタン	17
2-4-1. 緒 論	17
2-4-2. 1,2-ジメチロールシクロプロパンの合成	17
2-4-3. ポリウレタンの合成	18
2-5. ポリ(5-イミノヒダントイン)	20
2-5-1. 緒 論	20
2-5-2. 結果および考察	21
2-5-3. 実験の部	23
2-6. シス-1,2-シクロプロパンジイソシアナートの環化重 合	27

2-6-1.	緒 論	27
2-6-2.	結果および考察	28
2-6-3.	実験の部	33
3章 シクロプロパン環を含むビシクロ型ラクトン，ウレタンおよびそ		
	れ等に対応するトランス-異性体の合成と重合	37
3-1.	緒 論	37
3-2.	シス-誘導体の合成	37
3-3.	トランス誘導体の合成	40
3-4.	トランス-誘導体からのポリエステル，ポリウレタンの 合成	42
3-5.	実験の部	43
4章 3-オキサビシクロ〔3,1,0〕ヘキサンの合成に関する研究		
4-1.	緒 論	47
4-2.	結果および考察	47
4-2-1.	合成法	47
4-2-2.	NMRスペクトル図	52
4-2-3.	開環重合の試み	55
4-3.	実験の部	55
5章 1,2-ジホルミルシクロプロパンの合成		
5-1.	緒 論	60
5-2.	結果および考察	61
5-3.	実験の部	62

6 章	トランス-1,2-置換シクロプロパン誘導体の NMR スペクトル	65
6-1.	緒 論	65
6-2.	測定データおよび考察	65
6-3.	実験の部	69
7 章	エポキシ化合物のラジカル的開環反応	71
7-1.	序	71
7-2.	過酸化物開始によるエポキシ化合物の重合反応	72
7-2-1.	緒 論	72
7-2-2.	結果および考察	73
7-2-3.	実験の部	81
7-3.	トリ置換グリシッド酸エステルの過酸化物開始剤による ラジカル的開環反応	84
7-3-1.	緒 論	84
7-3-2.	実験結果	85
7-3-3.	考 察	89
7-3-4.	実験の部	95
8 章	ノルボルネンカルボン酸からのビスエポキシドの合成と若干の重 合反応	100
8-1.	緒 論	100
8-2.	結果および考察	101
8-2-1.	ビスエポキシドの合成	101
8-2-2.	重合反応	105
8-3.	実験の部	106

9 章	ポリ (5 - イミノヒダントイン) の合成	110
9 - 1.	緒 論	110
9 - 2.	結果および考察	112
9 - 3.	実験の部	117
10 章	結 語	120

1 章 序 論

脂環式化合物の最小単位であるシクロプロパン環は，3員環構造に基づくひずみを緩和するために，かなり特異な電子構造を持っていることが知られており，ひずみの少ない他の脂環式化合物あるいは直鎖脂肪族化合物と比較すると，化学的，物理的に特徴ある性質を示すことが多い。

シクロプロパン環の特異電子構造に関しては，既にWalsh やPeters らによつて分子軌道法に基づく計算がなされており，環上炭素の原子価状態が SP^2 混成に近い状態を有しており，3員環平面内にそのP-軌道が存在すること，C-C-C結合角は 60° ではなく $102\sim 110^\circ$ であること，H-C-H結合角はほぼ 120° であることなどが示唆されている。またこのP-軌道と他の共役性置換基との間の共役の可能性，特に空P-軌道との間に強い共役が存在することが予想され，この点に関連してシクロプロピルカルビニル型カチオンに関するRoberts らの研究が精力的になされており，その非古典的カルボニウムイオンとしての性格が明らかにされつゝある。このように近年小員環化合物に関して各方面から多大の興味が寄せられ，今日に到るまで続々とその成果が発表されつゝある。

本論文の主題は，シクロプロパン環の立体構造および化学的性質に関して1,2-ジ置換シクロプロパン誘導体の合成ならびにそれらを用いたポリマー合成の両面から検討を行うことにあつた。

1,2-ジ置換シクロプロパン誘導体のシス，トランス異性体間の，化学的，物理的性質の差異を検討することは，極めて興味ある問題である。そこで著者は1,2-シクロプロパンジカルボン酸を母体として，種々の1,2-ジ置換シクロプロパン誘導体のシス，トランス異性体を合成単離することを本研究の第1目的とした。この際シス誘導体においては，1,2-位置の置換基同志

の相互作用により，閉環の可能な誘導体では閉環が極めて優勢になることが予想される。よつてこの閉環の優位性および生成するビシクロ環の性質について，あわせて検討する。

一般に短かいアルキル鎖を持つ2官能性脂肪族化合物から得られるポリマーは良好な性質を示さぬことが多い。そこで脂環系の最小単位であるシクロプロパン環を主鎖中に導入することにより，得られるポリマーの性質が向上することを期待して，1,2-ジ置換シクロプロパン誘導体を出発物質とする各種ポリマーの合成，さらにはシス，トランス両異性体に基づく差異の検討を第2の目的とした。

さらにシクロプロパン誘導体のNMRスペクトルは，既に述べたシクロプロパン環の特異電子構造を解明する1つの有力な手がかりとして，近年盛んに研究されて来た。そこで著者はこゝで合成した種々の1,2-ジ置換シクロプロパン誘導体のNMRスペクトル測定を通じて，これらの問題について若干の考察を行なう。

つぎに異節原子を含む小員環の典型としてのエポキシドの，イオンの開環反応特にカチオン攻撃による開環反応に関しては，既に数多くの研究がなされており，その挙動はほぼ明らかとなつている。しかしながらエポキシドのラジカル反応に関しては，いまだに直鎖状エーテルと類似の反応性を示す環状エーテルの一種として取り扱われているにすぎず，3員環構造に基づく特性はほとんど見出されていない。そこで著者は，エポキシドのラジカル付加による開環反応，さらにはエポキシドのラジカル重合の可能性を明らかにするべく研究を行なつた。

最後に，シクロプロパン環を主鎖中に持つポリマー合成に関連して，ジイソシアナートとシアン化水素とから環状構造として，5-イミノヒダントイン環を主鎖中に持つ新しい型の重付加重縮合系ポリマーの合成を行ない，市販のジイソシアナートから出発したポリマー合成法を検討した。

なお本論文は，1961年より1966年に至る6年間，著者が京都大学工学部工業化学教室および合成化学教室，小田研究室において行なつた研究をまとめたものである。著者が研究に携わつた間，終始変わらぬ懇切なる御指導を賜つた小田良平教授，ならびに庄野達哉助教授，岡野正弥助教授に対し，こゝに深甚なる謝意を表します。さらには実験にあたり，協力を惜しまれなかつた高尾宏美，森川武，鳴井衛，浜田哲夫の諸氏をはじめ，小田研究室の方々に感謝致します。

2章 シクロプロパン環を主鎖中に持つポリマーの合成

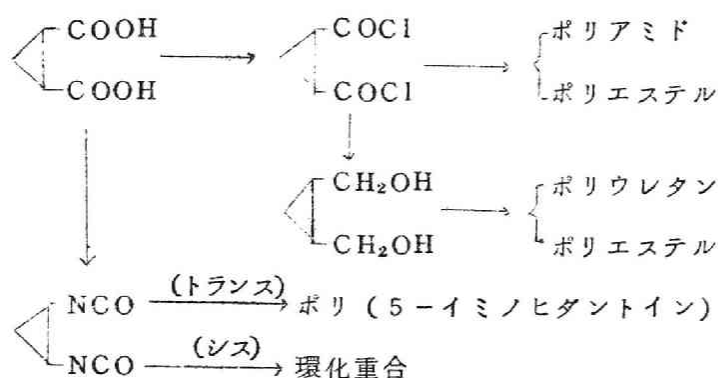
2-1. 序

脂肪族モノマーを出発物質とするポリアミド，ポリエステル，ポリウレタン等の合成研究が既に多くの研究者によつて報告されていることは今更述べるまでもない。しかしこれらの研究で得られたポリマーのうち，官能基間のメチレン鎖長の短いモノマーから出発したものは良好な性質を示すことが少ない。一方直鎖状モノマーの代りに脂環式モノマーより出発して得られたポリマーは，前者に比較するとかなり良好なポリマーを与えることが知られている。この意味において最小脂環構造であるシクロプロパン環を主鎖中に導入したポリマー類を合成し，その性質を，直鎖脂肪族および芳香族からのものと比較検討することは興味深い問題点と思われる。

このような観点より，著者は各種の1,2-シクロプロパン置換体（シスおよびトランス）を合成し，これらから出発して数多くの脂肪族あるいは芳香族モノマーとの組合せにより，ポリアミド，ポリエステル，ポリウレタン等を合成した。第2節では1,2-シクロプロパンジカルボン酸塩化物と α , ω -アルキレンジイソシアナート，ピペラジンとからの界面重縮合反応によるポリアミドの合成について述べる。第3節では同じくジカルボン酸塩化物と芳香族ジヒドロキシ化合物との組合せで，界面重縮合法および溶液重縮合法によるポリエステルの合成について述べる。第4節では1,2-シクロプロパンジカルボン酸塩化物の還元で得られる1,2-ジメチロールシクロプロパンとジイソシアナート類との重付加反応によるポリウレタンおよび1,2-ジメチロールシクロプロパンのクロルギ酸エステルとジアミン類との重縮合反応によるポリウレタンの合成について述べる。第5節ではトランス-1,2-シクロプロパンジカルボン酸より得られる1,2-シクロプロパンジイソシアナ-

トおよび，1,2-シクロプロパンジアルイソシアナートとジカルバモイルシアニド類との重付加反応によるポリ（5-イミノヒダントイン）の合成について述べる。最後に第6節では，シス-1,2-シクロプロパンジイソシアナートの環化重合による，1-ナイロン型ポリマーの合成について述べる。

以上のポリマー合成を図示すれば次の通りである。（シスおよびトランス）。



2-2. ポリアミド

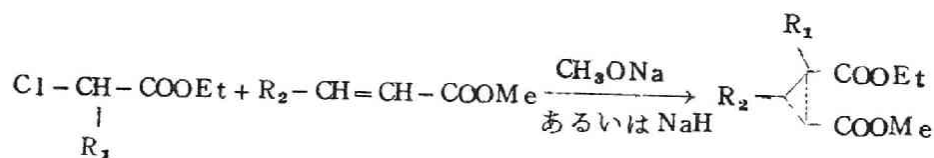
2-2-1. 緒 論

出発原料の1,2-シクロプロパンジカルボン酸およびその1-メチル，3-メチル置換体の合成はMcCoy⁽¹⁾の方法に従つて合成した。これらのカルボン酸は一般にシス，トランス異性体の混合物として得られるが，高融点のポリマーの合成を目的とする場合には，ポリマー鎖の立体構造に規則性を与えるために，これらの異性体をそれぞれ分離して用いる必要がある。この分離法としては，再結晶法およびシス異性体のトランス異性体への変換法などが報告されているが，著者は塩化チオニルでの処理法が最良であることを見出した。この方法によれば，トランス異性体は酸塩化物として，シス異

性体は酸無水物として得られる。重合法としては界面重縮合法および熔融重縮合法を用いたが、前者がもつとも良好な結果を与えた。しかし、この方法では酸塩化物とアルカリ水溶液との接触による加水分解に問題があり、加水分解速度の大きいシス酸塩化物の場合には重合物の得られない場合が多く、重合物の得られた場合でも重合度の極めて低いものが得られるのみであつた。これに対してトランス酸塩化物は一般に加水分解速度も遅く、比較的良好な性質を有するポリアミドを与え、特に 3-メチル置換体からのものは、硬く強靱で、もつともよい性質を持つてゐるようであつた。しかし一般には融点が高いために紡糸その他の熔融による加工は比較的困難と思われる。なおシクロプロパン環はこれらの諸反応の過程において開裂していないことを確めた。

2-2-2. 1,2-シクロプロパンジカルボン酸およびそのメチル置換体の合成と、立体異性体の分離

既に述べたように、これらのカルボン酸は Mc Coy¹⁾の方法に従つて、それぞれ対応する α -ハロカルボン酸エステルと、 α, β -不飽和カルボン酸エステルとから、次式に示すように塩基を触媒とする縮合反応によつて合成した。



収率は次のとおりであつた。

$\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$, 42.5%; $\text{R}_1=\text{CH}_3$, $\text{R}_2=\text{H}$, 73%;

$\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{CH}_3$, 28%;

生成物はすべてシス、トランス両異性体混合物である。

既報の再結晶による分離法によれば、トランス異性体はアセトニトリルおよびある場合には水で、シス異性体はニトロメタンで再結晶精製することが

出来る。しかし、本研究で試みた結果いずれの場合も多量の混合試料から少量の精製物が得られたにすぎない。したがって両異性体の能率良い分離法として再結晶法は不適當である。次に試みたのはシス体のトランス体への変換法である。一般に加熱等でシス体がトランス体に変換することは比較的広く認められる現象である。さらにもしこの方法で能率よくシス体からトランス体への変換が行なわれるならば、重合体合成の原料としての価値に乏しい、しかも混合酸の中の過半を占めるシス体から、より用途のあるトランス体を得ることができるのであるから極めて好都合な方法と考えられる。こゝではカリ溶融による方法⁽²⁾、および熱硫酸による処理法を試みた。その結果1,2-シクロプロパンジカルボン酸の場合にのみ好転換率でシス体からトランス体を得られたけれども、他のメチル置換ジカルボン酸の場合には立体的因子が原因なのかこのような変換は殆んど認められなかつた。最後にシス、トランス両異性体酸混合物を塩化チオニルで処理する方法を試みた。結果的にみてこの方法によりシス体を酸無水物として、トランス体を酸塩化物としてほぼ定量的に蒸留分離することができた。トランス酸塩化物はそのまゝ重合体合成に利用でき、またシス酸無水物はこれを五塩化リンで処理してシス-酸塩化物とすることができる。これらの過程においてシス、トランス間の変換の起つていないこと、また三員環の開裂も起つていないことは、酸塩化物を温和な条件で加水分解して得られたカルボン酸の融点から確かめた。この分離法は三種類のカルボン酸いずれにも適用でき、本研究の目的には最も適切な方法であつた。なお本法で知ることの出来たシス、トランス異性体混合物のおよその組成および酸塩化物の沸点は次の通りである。

	組成比		酸塩化物沸点 (°C/mm Hg)	
	シス：トランス		シ ス	トランス
1,2-シクロプロパンジカルボン酸	60	40	115~116/21	82~84/18
1-メチル- "	80	20	—	101~105/28
3-メチル- "	50	50	—	68/8

2-2-3. 界面重縮合法によるポリアミド合成

Schotten-Baumann 反応を応用した du Pont 社の界面重縮合反応法⁽³⁾は、操作が極めて容易であり、しかも著者の場合のように高融点不溶性の重合物を得る場合にはもつとも適切な重縮合法であると考えられる。本法によれば一般にポリアミド合成はかなり容易であり、不溶性ポリアミドが粉末状で得られるか、あるいは膨潤した塊として得られる。

反応物質： 酸塩化物としてはトランス酸塩化物を三種類、シス酸塩化物を一種類用いた。ジアミンとしてはヘキサメチレンジアミンおよびピペラジンを主体とし、他にエチレンジアミン、プロピレンジアミンを用いた。発生する塩酸の受容体としては炭酸ソーダを過剰に用いた。

有機溶媒： 界面重縮合法では有機相の選択は反応速度等に影響を及ぼし重要であるが、こゝでは乳化し易く低沸点で除去の容易なベンゼンを用いた。

乳化剤： ラウリル硫酸ソーダを系全体に対して 0.2 % の濃度で用いた。

反応試薬濃度： 生成する重合物の全系に対する濃度が大きすぎるとその膨潤のために攪拌が困難となり、濃度が薄いと酸塩化物の加水分解が支配的となり、いずれも良好な重合物を与えない。こゝでは生成重合物の量が全系に対して 3~5 % になるよう濃度を調整した。

反応装置： 反応は大型ビーカー中で行なつた。攪拌は家庭用泡立器を高速回転させて行なつたが、極めて能率よくかきまぜることができた。

〔実験例〕

ヘキサメチレンジアミン 3.7 g (0.032 mole), 炭酸ソーダ 7.0 g (0.065 mole) ラウリル硫酸ソーダ 0.7 g をビーカー中で 120 ml の水にとかしておき、こゝにトランス 1,2-シクロプロパンジカルボン酸塩化物 5.3 g (0.032 mole) の 120 ml ベンゼン溶液を氷冷下高速度で攪拌しつつ、徐々に加えた。加え終つてからさらに 10 分間激しく攪拌して、そののち生成した膨潤ポリマーを乳鉢で絞り、濾過、洗浄、乾燥して白色ポリマーを得た。精製方法は 98 % ギ酸に溶解し、水中に投じて再沈殿させ、無機物乳化剤を除いた。

このようにして得られた結果は表 2-1 にまとめた。

一般にトランス異性体から得られた重合物は難溶難融で精製の困難なものが多い。メチル置換基のない酸からのポリアミドはメチル置換基のあるものからのポリマーと比較すると、高融点低溶解性が強くやゝ脆い。極限粘度等から見ればかなりの重合度を持つていると考えられるにもかかわらず、このようにメチル置換基のないものが脆いことの原因を明確にすることは困難であるが、重合物の結晶性が、その原因の一つを成しているとも考えられる。メチル置換基のある酸のうち、3-メチル置換の酸からのポリアミドの性質は、硬く強靱で一般に良好であるが、これに対し1-メチル置換の酸からのポリアミドは低融点で極限粘度の小さいものしか得られない。この結果の原因もまた明確でないが、立体障害がその重要な因子ではないかと思われる。

溶剤に対する性質は一般に *m*-クレゾールや 98% 硝酸にやゝ難溶で、他の有機溶剤にはほとんど溶けない。このように溶解性の小さいことはカルボン酸の構造から見て二つの官能基間の鎖長が短いことから当然のことと思われる。したがってジアミン成分として二つのアミノ基間のメチレン鎖長の長いものを用いるほど溶解性は改善される。

一方シス異性体からはほとんどポリアミドが得られず、溶媒を変えて行なつた各種類が得られたにすぎない。しかもこのシス異性体からのポリアミドは非常に性質が悪かつた。このようにシス異性体からポリアミドが得られないのは、シス酸塩化物の加水分解が極めて速かに起ることが原因ではないかと思われる。事実シス酸塩化物は水と接触すると直ちに加水分解して酸無水物と遊離酸を与える。これに対しトランス酸塩化物の加水分解はかなりゆるやかである。

次に得られたポリアミドのうち若干のものについて紡糸性の試験を行なつてみた。溶融紡糸の可能なものは減圧下窒素ガス気流中で溶融し、紡糸を行なつた。しかし一般に融点が高いので良好に紡糸を行なうのは困難で、したがって生成する糸の性質はあまり良好でなかつた。また溶融紡糸の不可能な

表 2 - 1

[C] ……1,2-シクロプロパンジカルボン酸, [1MC] ……1-メチル-シクロプロパンジカルボン酸, [3MC] ……3-メチル-シクロプロパンジカルボン酸 極限粘度の欄のカッコ内は粘度測定に使用した溶剤を示す。

界面重縮合法によるポリアミド

酸塩化物	ジアミン	収率 (%)	見かけの融点 (°C)	極限粘度	溶 剤	紡糸方法および糸の性質
トランス [C]	エチレンジアミン	53	350	0.43 (98%ギ酸)	98%ギ酸	—
”	プロピレンジアミン	10	310	0.85 (”)	”	乾式, やや脆い
”	ヘキサメチレンジアミン	35	300	1.30 (<i>m</i> -クレゾール)	98%ギ酸, <i>m</i> -クレゾール	熔融, やや強靱
”	ピペラジン	58	330	0.55 (”)	ギ酸, <i>m</i> -クレゾール	乾式, 脆い
シ ス [C]	ヘキサメチレンジアミン	30	180	0.37 (”)	” ”	熔融, 脆い
トランス [1MC]	ヘキサメチレンジアミン	40	115	0.19 (”)	” ”	熔融, やや脆い
”	ピペラジン	8	130	0.30 (”)	” ”	—
トランス [3MC]	ヘキサメチレンジアミン	71	270	0.27 (”)	98%ギ酸, <i>m</i> -クレゾール	熔融, 強靱
”	ピペラジン	67	280	1.38 (”)	” ”	乾式, 非常に強靱 フィルム強靱
{ トランス [C] トランス [3MC] } 1 : 1	ヘキサメチレンジアミン	47	240	0.55 (”)	” ”	熔融, 強靱
”	ピペラジン	70	265	0.90 (”)	” ”	乾式, 非常に強靱 フィルム強靱

ものは、98%ギ酸溶液から乾式法で紡糸を行なった。この場合には得られた糸質は一般に良好であつた。また98%ギ酸溶液から若干のフィルムを作つたが、かなり良好な性質を有するものが二、三得られた。しかし一般には糸としてよりも硬く強靱な性質は他の面で利用可能と思われる。

界面重縮合法に加えて、ナイロン塩を中間体とする熔融重縮合法を試みた。すなわち、トランス-1,2-シクロプロパンジカルボン酸とヘキサメチレンジアミンとよりナイロン塩を調製し、これを減圧下加熱熔融させた。しかし、熔融物の高融点と高粘度のためか、得られた重合物は着色が著しく、かつ重合度の低いものであつた。

2-2. ポリエステル

2-3-1. 緒 論

出発原料の1,2-シクロプロパンジカルボン酸塩化物（シスおよびトランス）はポリアミド（2-2）の項で述べた方法に従つて合成、分離した。このものとジヒドロキシ化合物とから界面重縮合法および溶液重縮合法によりポリエステルを合成した。さらに1,2-シクロプロパンジカルボン酸塩化物を水素化リチウムアルミニウムで還元して得られた1,2-ジメチロールシクロプロパン（2-4-2参照）をグリコール成分として用いて、芳香族ジカルボン酸エステルとのエステル交換法によりポリエステルの合成を試みた。

2-3-2. 界面重縮合法によるポリエステルの合成

界面重縮合法によるポリエステル合成法は、ポリアミド合成の場合と同様である。ポリアミドの場合に比較して、ポリエステルの場合は一般に収率が良好で、ポリアミドの場合に不可能であつたシス異性体塩化物との反応もある程度起るようであつた。このことは生成したポリエステルが有機相溶

媒にある程度溶けることが原因しているのではないかと思われる。生成ポリエステルは多くの溶剤に溶けるので精製は容易である。ジヒドロキシ化合物として脂肪族グリコールを用いた場合は一般に油状物しか与えないので、この方法では芳香族ジヒドロキシ化合物のみを対象とした。

反応物質： 酸塩化物はポリアミドの場合と同じ。ジヒドロキシ化合物としてはビスフェノールA，レゾルシン，ヒドロキノンを用いた。酸受容体としてはカセイソーダを用いた。

有機溶媒： クロロホルムを用いた。

乳化剤： ポリエステルの場合には乳化剤が不可欠であると云われている。

こゝではラウリル硫酸ソーダを0.7%濃度で用いた。

反応試薬濃度： ポリアミドの場合と同様。

反応装置： ポリアミドの場合と同様。

〔実験例〕

レゾルシン3.9 g (0.036mole)を0.5 l ビーカー中で160 mlの水に溶かし、これにカセイソーダ2.9 g (0.073mole)，ラウリル硫酸ソーダ1.7 gを加えて溶解し、これを氷冷下高速度で攪拌しつつトランス-1,2-シクロプロパンジカルボン酸塩化物6.0 g (0.036mole)の80 ml クロロホルム溶液を急速に加えて約10分間攪拌し、そののちクロロホルム相を分液し水洗を繰り返してからクロロホルムを除去して白色ポリマーを得た。精製はこのポリマーをアセトンに溶かして水で再沈澱させて行なった。

得られた結果は表2-2に示した。

〔考 察〕

一般に生成したポリエステルは重合度が低く、脆いものばかりであつた。しかしジヒドロキシ化合物としてヒドロキノンを用いた場合には、得られたポリマーは全く不溶不触のものであつた。またこれらのポリエステルから熔融紡糸で得た糸は一般に性質が悪く、実用には供し難いものであつた。

ところでエステル結合とアミド結合とを同一鎖中に持つポリエステルアミ

ドは、酸塩化物とジアミンおよびジヒドロキシ化合物の混合物とを反応させて得られるはずである。このポリマーはそれぞれ単独のポリアミド、ポリエステル単なる混合物としてではなく、独特の性質を持つであろうと期待して行なつた。実験はトランス-1,2-シクロプロパンジカルボン酸塩化物と、ヘキサメチレンジアミン/ビスフェノールA = 50/50の混合物との間で行なつた。得られたポリマーはアミド結合/エステル結合 = 65/35であり、ポリアミドとポリエステルの中間的性質を持っていた。アミド結合が多いのは Schotten-Baumann 反応での水酸基とアミノ基との反応性に基づくものであろう。またこのポリマーが単独のポリアミドとポリエステルの混合物でないことは、ポリエステル共通の溶剤であるアセトンで抽出しても、ほとんどポリマーの抽出が認められなかつたことから示される。上述の組合せの場合には良好な性質のポリマーは得られなかつたが、組合せを種々変えれば良好な重合物の得られることが期待される。

単一の例を表 2-3 に示した。

2-3-3. 溶液重縮合法によるポリエステルの合成

既述の如く、界面重縮合法によつてポリエステルの得たが、こゝでは酸受容体としてのアルカリを使用せずに、溶媒中で反応物質を加熱して脱塩酸させて反応を行なつた。方法は山口ら⁽⁵⁾の報告を参考にしてニトロベンゼン中に行なつた。この方法によれば界面法では不満足な結果しか得られなかつたヒドロキノン（恐らくアルカリが存在するために空気中では容易に酸化をうけて重合を阻止するからであろう）とのポリエステルも白色の固体として容易に得ることができた。しかしこの方法では両反応物質を厳密に当量使用し、しかも水分や酸素の存在を極度に避けねばならず、温度の選択も難かしいので、方法としては必ずしも便宜ではない。

〔実験例〕

少量の塩酸を含む水で数回再結晶をくり返して精製、乾燥したヒドロキノ

表 2 - 2

[C] ……1,2-シクロプロパンジカルボン酸 [1 MC] ……1-メチル-シクロプロパンジカルボン酸

[3 MC] ……3-メチル-シクロプロパンジカルボン酸

界面重縮合法によるポリエステル

酸 塩 化 物	ジヒドロキシ化合物	収 率 (%)	見かけの融点 (°C)	極 限 粘 度	溶 剤	紡糸方法および糸の性質
トランス [C]	ビスフェノールA	90	180	0.18 (ジオキサン)	アセトン, ジオキサン, クロロホルム, DMF	溶融, 脆い
"	レゾルシン	80	105	0.13 (")	"	" "
"	ヒドロキノ	—	260	—	—	不溶, 不融性
シ ス [C]	ビスフェノールA	73	120	0.08 (")	"	溶融, 脆い
"	レゾルシン	68	65	0.05 (")	"	" "
トランス [1 MC]	ビスフェノールA	63	90	0.06 (")	"	" "
トランス [3 MC]	ビスフェノールA	61	130	0.12 (")	"	" "

表 2 - 3

界面重縮合法によるポリエステルアミド

酸塩化物	ジアミン+ジヒドロキシ化合物	収 率 (%)	見かけの融点 (°C)	極 限 粘 度	溶 剤	備考
トランス [C]	{ヘキサメチレンジアミン 1:1} ビスフェノールA	100	260	0.32 (m-クレゾール)	m-クレゾール 98% 硝酸	やや 脆い

ン 4.607 g (0.04184 mol) と精製したトランス-1,2-シクロプロパンジカルボン酸塩化物 6.983 g (0.04184 mol) を精製したニトロベンゼン 25 ml に混合して、窒素ガス吹込管と冷却器をつけたフラスコに入れ、しばらくそのまま乾燥、窒素ガスを通して空気を完全に追出した。しかるのち徐々に温度を上げると 110°C で均一相となり塩酸が脱離してきた。さらに温度を上げて 150°C にて 1.5 時間、160°C にて 2.5 時間加熱すると粘度もかなり高くなり、不溶性白色重合物が析出してきた。さらに 170°C にて 4 時間加熱すると塩酸の発生が止んだので反応を終り、ニトロベンゼンを留去し、乾燥して不溶不融性の白色の固い重合物を得た。

得られた結果は表 2-4 に示した。

2-3-4. エステル交換法によるポリエステルの合成

既に良く知られた芳香族ジカルボン酸エステルと、脂肪族グリコールとのエステル交換法によるポリエステル合成法⁽⁶⁾を応用して、グリコール成分としてトランス-1,2-ジメチロールシクロプロパン、芳香族ジカルボン酸エステルとしてテレフタル酸ジメチルを用いてエステル交換反応を行なった。

〔実験例〕

重合法はポリエチレンテレフタレート合成と同様の方法で行なった。触媒としては三酸化アンチモンと酢酸カルシウムの混合物を用いた。重合操作は、ジメチロールシクロプロパン、テレフタル酸ジメチルおよび触媒の混合物を、常圧 190°C で 1 hr、10 mmHg 285°C で 0.5 hr、2 mmHg 285°C で 5 hr の条件で行なった。得られたポリマーはジオキサンに溶かし、メタノール中に注いで再沈澱させて精製した。

得られた結果は表 2-5 に示した。

表 2 - 4

溶液重縮合法によるポリエステル

酸 塩 化 物	ジヒドロキシ化合物	収率 (%)	見かけの融点 (°C)	極 限 粘 度	溶 剤	紡糸法および糸の性質
トランス [C]	ビスフェノールA	85	145	0.15 (ジオキサン)	アセトン, ジオキサン, クロロホルム, DMF	溶 融, 脆 い
"	レゾルシン	65	105	0.11 (")	"	" "
"	ヒドロキノ	—	280	—	—	熱m-クレゾールにも溶解困難, 固い
シ ス [C]	ビスフェノールA	77	128	0.08 (ジオキサン)	アセトン, ジオキサン, クロロホルム, DMF	脆 い
"	ヒドロキノ	75	160	0.03 (m-クレゾール)	m-クレゾール	脆 い
トランス [C]	トランス [M]	—	油状物	—	アセトン, ジオキサン, クロロホルム	—
イソフタル酸	"	—	100	0.04 (DMF)	"	脆 い
アジピン酸	"	—	油状物	—	"	—

表 2 - 5

エステル交換法によるポリエステル

[M] 1,2-ジメチロールシクロプロパン

カルボン酸エステル	ジヒドロキシ化合物	収率 (%)	見かけの融点 (°C)	極 限 粘 度
テレフタル酸ジメチル	トランス [M]	80	130	0.25 (DMF)
	シ ス [M]	50	130	0.18 (DMF)

2-4. ポリウレタン

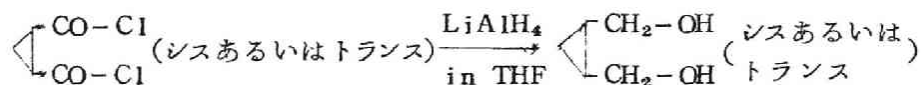
2-4-1. 緒 論

ポリウレタンは2種の方法を用いて合成した。その一はジイソシアナートと、1,2-ジメチロールシクロプロパンの等モル混合物を適当な溶媒中で加熱して重付加を行なわしめる通常の方法である。グリコール成分としての1,2-ジメチロールシクロプロパンは対応する酸塩化物の還元によつて合成できる。ジイソシアナート成分としては、トリレンジイソシアナート、メチレンビス(4-フェニルイソシアナート)およびヘキサメチレンジイソシアナートを用いた。第二の方法としては、グリコールをホスゲンと反応させて得られるビスクロルギ酸エステルを用いて、これとジアミンとの界面縮合法によるウレタン合成法を用いた。

2-4-2. 1,2-ジメチロールシクロプロパンの合成

シクロプロパン環を鎖中に持つポリウレタンを合成するには、シクロプロパン環を持つジイソシアナートあるいはシクロプロパン環を持つグリコールの合成から出発しなければならない。こゝでは1,2-シクロプロパンジカルボン酸塩化物(シスあるいはトランス)を水素化リチウムアルミニウムで還元して得られる1,2-ジメチロールシクロプロパン(シスあるいはトランス)をシクロプロパン成分として用いた。本法はジカルボン酸エステルを水素化リチウムアルミニウムで還元する方法⁽¹⁾よりも好収率で目的物を与えた。

(2-5で後述する1,2-シクロプロパンジイソシアナートはこゝでは用いなかつた。)



[実験例]

水素化リチウムアルミニウム10g(0.263mol)を脱水したテトラヒド

ロフランに懸濁させておき，これを激しく攪拌しつつこゝにトランス-1,2-シクロプロパンジカルボン酸塩化物 24 g (0.143 mol) の 100 ml テトラヒドロフラン溶液を，50°C にて 2 時間で滴下した。滴下後更に 50°C にて 1 hr 攪拌したのち，30 ml の水，次いで 10% 冷稀硫酸 300 ml を加えて過剰の水素化物を分解した。有機相を塩析して分液し，無水硫酸マグネシウムで乾燥し，蒸留した。bp 93°C/2 mmHg，収量 12.5 g (85%)。シス-異性体の場合も同様な反応操作法で還元を行なった。bp 110~117°C/7 mmHg。

2-4-3 ポリウレタンの合成

結果は第 2-6 表に示した。得られたポリマーのうち，特にメチレンビス(4-フェニルイソシアナート)をジイソシアナート成分として用いた場合に良好な性質を示すポリウレタンが得られた。これは強靱なフィルムを形成することができた。また共通して云えることはシス-グリコールよりもトランス-グリコールの方が良好なポリマーを与えることである。この傾向は既にポリアミド，ポリエステルの場合においても認められている。一方これに関連した一連の研究として，別に合成したトランス-1,2-シクロプロパンジイソシアナートとトランス-1,2-ジメチロールシクロプロパンとから得られるポリウレタンは $[\eta] = 1.60$ の極限粘度を有し，かなり良質のフィルムを与えることが知られている⁽⁸⁾。そしてこのジイソシアナートと反応させる他の脂肪族グリコールの鎖長を変化させると，得られるポリウレタンは鎖長が短くなるにつれ性質が悪くなり，鎖長の長い最良の性質のものでさえも $[\eta] = 0.50$ (ペンタメチレングリコールの場合) にしか達しない。この事実もまたシクロプロパン環を持つモノマーの重合性あるいは，ポリマー鎖中に於けるシクロプロパン環の効果という点で興味深い。

重合溶媒としてはアニソールを主として用いたが，これは重付加反応が進行し重合度が上昇するにつれてポリウレタンを析出さす傾向が認められ，必

ずしも良好な溶媒とはいえない。他の溶媒としてN-メチル-2-ピロリドンを用いてみたが、溶解力は良好であるにも拘らず重合度はかえって低下した。

表 2 - 6

ポ リ ウ レ タ ン 合 成

ジイソシアナート あるいは ジ ア ミ ン	ジヒドロオキシ 化合物	収 率 (%)	みかけの 融点(°C)	極限粘 度 ^{a)}	
DPMI ^{b)}	トランス [M]	100	290	1.23	フィルム強靱
DPMI ^{b)}	シ ス [M]	100	230	0.98	
トリレンジイソシアナート	トランス [M]	100	200	0.35	
トリレンジイソシアナート	シ ス [M]	100	170	0.34	
ヘキサメチレンジイソシアナート	トランス [M]	100	165	0.35	
ヘキサメチレンジイソシアナート	シ ス [M]	100	120	0.25	
ヘキサメチレンジアミン	トランス [M] ^{c)}	—	130	0.16	
ヘキサメチレンジアミン	シ ス [M] ^{c)}	—	90	0.06	
ビベラジン	トランス [M] ^{c)}	—	100	0.05	
ビベラジン	シ ス [M] ^{c)}	—	70	0.04	

a) N,N-ジメチルホルムアミド中25°C b) メチレンビス(4-フェニルイソシアナート)

c) ビスー (クロルギ酸エステル)

第二の方法としては、1,2-ジメチロールシクロプロパンのビスー (クロルギ酸エステル) を中間体として用い、ジアミン類と重縮合反応を行なう方法を用いた。こゝでは界面重縮合法を採用した。(詳細な操作法についてはポリアミド合成の項2-2参照)。期待に反して本法では良好なポリウレタンを得ることはできなかつた。その原因は恐らくビスー (クロルギ酸エステル) が熱的に不安定なために蒸留による精製が困難であり、かなりの不純物を含有するためであろうと思われる。

〔実験例〕

a) 3.48 g (0.02 mol) のトリレンジイソシアナートの 20 ml アニソール溶液を，精製した 2.04 g (0.02 mol) の 1,2-ジメチロールシクロプロパン（シスあるいはトランス）の 20 ml アニソール溶液に攪拌しながら加えた。還流下 4 時間加熱攪拌したのち 0.01 g のジイソシアナートの 5 ml アニソール溶液をさらに加えて 2 時間加熱した。冷却後，反応液をエタノール中に注いでから加熱処理し，沈澱したポリマーを濾別乾燥した。このものを N,N-ジメチルホルムアミドに溶解してからメタノール中に投じて再沈澱し，精製した。各種のジイソシアナートを用いて同一の操作法で得た結果を表 2-6 に示した。

b) 1,2-ジメチロールシクロプロパンのビスー（クロルギ酸エステル）は 1,2-ジメチロールシクロプロパンを氷冷下ホスゲンと十分に反応させて得た。このものは蒸留により精製することは困難であつたので，そのまゝの溶液で界面重縮合反応により各種シアミンと反応させてポリウレタンを得た。

2-5. ポリ（5-イミノヒダントイン）

2-5-1 緒 論

1,2-シクロプロパンジイソシアナートにはトランスー，シスー異性体が存在するが，既に著者は 1,2-シクロプロパンジカルボン酸より出発して，それぞれを合成した⁽⁹⁾。こゝではトランスージイソシアナートからのポリ（5-イミノヒダントイン）の合成について述べる。シスージイソシアナートについては 2-6 でその環化重合について述べる。

ジイソシアナートとシアン化水素の付加物であるジカルバモイルシアニドとジイソシアナートとの重付加反応でかなりの重合度を持つポリ-イミノヒダントインが得られることを著者は見出した。（それについては第 9 章で述

べる。)⁽¹⁰⁾しかし芳香族ジカルバモイルシアニドと芳香族ジイソシアナートとのある組合せでは、得られたポリマーはかなりの重合度を持つ良質のフィルムを与えたが、脂肪族同志の組合せではあまり重合度の高くない低融点のポリマーが得られた。一方今迄行なつて来た一連の重合研究で、シクロプロパン環は対応する直鎖状脂肪族系と異なり、かなり良好な性質をポリマーに与えることが示されている。そこでポリイミノヒダントイン主鎖中にシクロプロパン環を導入する目的で、トランス-ジイソシアナートを用いて重合を行なつた。

2-5-2. 結果および考察

シクロプロパン環を持つジイソシアナートとして、トランス-1,2-シクロプロパンジイソシアナートおよびトランス-1,2-シクロプロパンジアルイソシアナートを用いた。シス-体は極めて不安定で、ポリイミノヒダントイン合成には用いることが不可能であつた。その他のジイソシアナートとしては、メチレンビス(4-フェニルイソシアナート)、テトラメチレンジイソシアナートをそれぞれ芳香族、脂肪族系の代表として用いた。

ジカルバモイルシアニドはシアン化水素の過剰溶液中にジイソシアナートを加えて合成した。テトラメチレンジカルバモイルシアニド、メチレンビス(4-フェニルカルバモイルシアニド)は割合容易に合成出来たが、トランス-1,2-シクロプロパンジカルバモイルシアニドは不安定で再結晶精製時の加熱によつて容易に分解する。さらにジアルイソシアナートは対応するシアニドを全く与えなかつた。よつてこのものはジイソシアナート成分としてのみ使用した。得られたジカルバモイルシアニドは調製後直ちに重合に用いた。一般にジカルバモイルシアニド類は不安定で長時間の保存は無理である。

重合は常圧でジカルバモイルシアニドと等モルのジイソシアナートとを溶媒に溶解し、これを加熱して行なつた。溶媒としてはN-メチル-2-ピロ

リドン (NMP) , N , N - ジメチルホルムアミド (DMF) , ジメチルスルホキシド (DMSO) を用いた。この型の反応は塩基 , 特に第三アミンによつて促進されることが判明しているが , 上記の溶媒中では溶媒自身の塩基性のみで十分に重合が進むことが認められた。

重合結果は表 2 - 7 に示した。使用した三種の溶媒を比較すると NMP が比較的良いポリマーを与えている。例えば同じ組合せの重合例 No. 2 , 6 , 16 (それぞれ NMP , DMF , DMSO 中) を比較すると , 得られたポリマーの $[\eta]$ 値はそれぞれ 0.45 , 0.25 , 0.26 で , NMP からは良好なフィルム形成能を示すポリマーを与えるのに対し , DMF , DMSO 中では重合度はその半分にしか達していない。しかし例外として , 同じ組合せのもう一つの例 No. 1 (NMP) , 5 (DMF) , 14 (DMSO) では DMSO 中のポリマーが一番高い $[\eta]$ 値を示した。

一方シクロプロパン環を導入したことによるポリマーの性質 , 重合度の改良は , 特に著しい点は認められなかった。

例えば第 9 章の表 9 - 1 で , NMP 中 $R = (CH_2)_4$, $R' = (CH_2)_4$ の組合せでは $[\eta] = 0.20$; $R = (CH_2)_6$, $R' = (CH_2)_6$ では $[\eta] = 0.32$ のポリマーを得ているのに対し , $R = \triangle$, $R' = \triangle$ では DMSO 中 $[\eta] = 0.16$ が最高であること。さらに $R = -C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$, $R' = (CH_2)_6$ では $[\eta] = 1.25$ であるのに , $R = -C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$, $R' = \triangle$ では $[\eta] = 0.28$ であり , いずれも脂肪族ジイソシアナートの代りにシクロプロパンジイソシアナートを用いると重合度が低下している。トランス-1,2-シクロプロパンジアシルイソシアナートを用いた重合では , ほとんど重合が進まずこのものがモノマーとしての意味をほとんど持たぬことが示された。原因は不明だが , ジアシルイソシアナートの反応性が極めて高く , 副反応が起るためであろうと思われる。

なお , 得られたポリマーが 5-イミノヒダントイン環を形成していることは , 赤外スペクトルより , いずれのポリマーも $1670, 1740, 1800\text{ cm}^{-1}$

に 5-イミノヒダントイン環に特有の三つの特徴ある吸収を示すことから確認した (図 2-1)。

2-5-3. 実験の部

a) トランス-1,2-シクロプロパンジイソシアナートの合成

(2-2) で合成単離したトランス-1,2-シクロプロパンジカルボン酸塩化物より出発して、これをメタノール中アルコラートと反応させてトランス-ジメチルエステルを合成した。これをジヒドラジドに変え、クルチウス転位反応を経てジイソシアナートを合成した。

80%ヒドラジンヒドラート 31.6 g (0.51 mol) を 120°C に加熱し、攪拌しつつこれにジメチルエステル (*b.p.* 82~84°C/16 mmHg) 31.6 g (0.2 mol) を 1 hr で滴下、終了後なお 20 分間加熱し、冷却後析出した結晶をアルコールと共に 5 分間加熱し、冷却後濾過してジヒドラジドを得た。*m.p.* 207~211°C, 収率 95%。

分析値; C 38.27, H 6.54, N 35.69%

計算値 ($C_5H_{10}N_4O_2$); C 37.92, H 6.33, N 35.44%

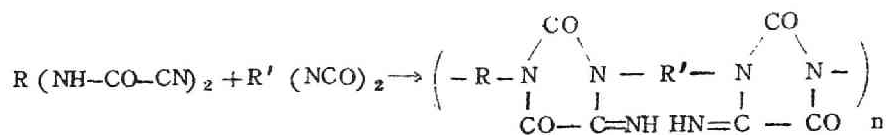
ジヒドラジド 8 g (0.05 mol) と水 50 ml の混合物中に 35% 塩酸 12 g を冷時加えて均一溶液とし、さらにこれにトルエン 40 ml を加え、0~5°C に冷却しつつ、攪拌下亜硝酸ソーダ 8 g を水 20 ml に溶解した溶液を滴下した。滴下終了後直ちに分液し、トルエン相を塩化カルシウムで乾燥 (3 hr, 氷冷下) した。得られたジアジドのトルエン溶液は、あらかじめ 115°C に加熱した 20 ml のトルエン中に攪拌しつつ滴下した。窒素ガス発生終了後、トルエンを留去し、減圧蒸留してジイソシアナートを得た。*b.p.* 46°C/4 mmHg。収率 56%。このジイソシアナートをエタノールで処理してジウレタン (*m.p.* 66~68°C) として分析した。







分析値; C 50.34, H 7.70, N 13.56%

計算値 ($C_9H_{16}N_2O_4$); C 49.99, H 7.46, N 12.96%

表 2-7

シクロプロパン環を持ったポリ(5-イミノヒダントイン)



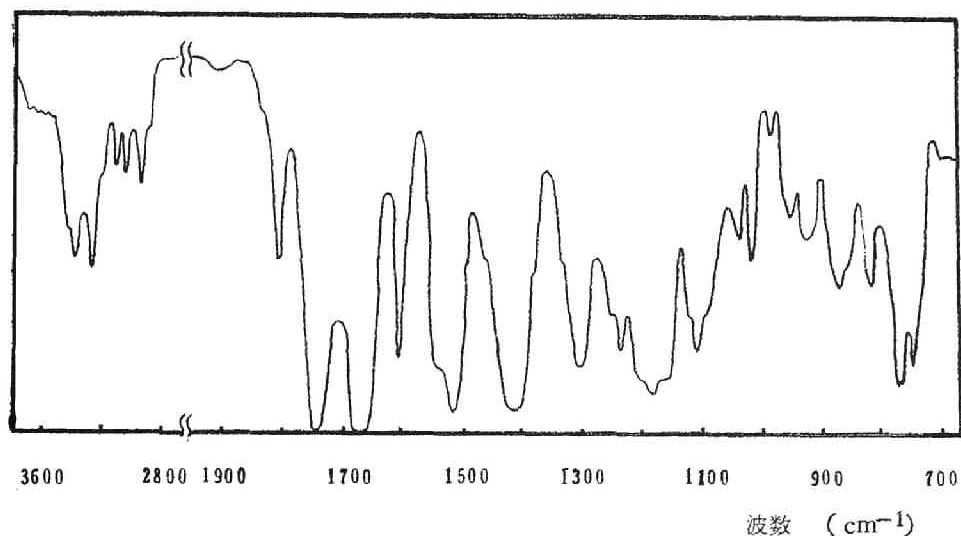
No.	R	R'	溶媒	反応温度(°C)	みかけの融点(°C)	極限粘度 ^{b)}	
1			NMP	100	>300	0.03 (DMF)	
2	"	$-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$	"	110	"	0.45 (DMF)	フィルム強靱
3	"	$-(CH_2)_4-$	"	"	175	0.48	フィルム
4	"	$-CO-\text{cyclopropane ring}-CO-$	"	95	200	0	
5	"		DMF	110	>300	0.04	
6	"	$-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$	"	"	"	0.25	
7	$-(CH_2)_4-$		NMP	100	210	0.11	
8	"	$-CO-\text{cyclopropane ring}-CO-$	"	60	240	0.07	
9	$-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$	"	"	100	280	0.28	
10	"	$-CO-\text{cyclopropane ring}-CO-$	"	"	215	0.03	
11	"		DMF	110	280	0.23	
12	$-(CH_2)_4-$	"	DMSO	100	>300	0.12	
13	$-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$	"	"	"	260	0.11	
14		"	"	"	250	0.16	
15	"	$-(CH_2)_4-$	"	130	280	0.12	
16	"	$-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$	"	150	>300	0.26	
17	" a)	—	"	130	290	0.13	

a) 脱シアン化水素法(第9章参照)で行なった。

b) NMP中31°C

図 2-1

シクロプロパン環を持つポリ(5-イミノヒダントイン)の赤外図



トランス-1,2-シクロプロパンジカルバモイルシアニドとメチレンビス(4-フェニルイソシアナート)からのポリマー。(film)。

b) トランス-1,2-シクロプロパンジアシルイソシアナート

トランス-1,2-シクロプロパンジカルボン酸塩化物より出発して, 1,2-ジカルボン酸アミドを得, これをオギザリルクロリドと処理してジアシルイソシアナートを合成した。

28%アンモニア水溶液750mlを食塩-氷浴で良く冷却しておき, 攪拌しつつこれに85g(0.51mol)のトランス-ジカルボン酸塩化物を徐々に滴下した。滴下終了後1hr攪拌したあと, 析出したトランス-ジカルボン酸アミドを濾過し, エタノールで洗浄して乾燥した。水より再結晶。*mp*279°C, 収量52.5g(81%)

分析値; C 46.62, H 6.36, N 21.72%

計算値(C₅H₈N₂O₂); C 46.87, H 6.25, N 21.87%

12.8 g (0.1 mol) のトランス-ジカルボン酸アミドを100 ml のジクロロエタン中に懸濁させ、こゝに32 g (0.25 mol) のオギザリルクロリドを加えて6時間加熱還流させた。のち蒸留によりトランス-1,2-ジクロロプロパンジアルイソシアナートを得た。 $bp\ 90^{\circ}C/5mmHg$ 。収量15 g (83%)。このものをジメチルウレタン ($mp > 350^{\circ}C$) として分析した。

分析値； C 44.48, H 4.84, N 11.70%

計算値 ($C_9H_{12}N_2O_6$)； C 44.26, H 4.85, N 11.47%

C) 他のジイソシアナート類

テトラメチレンジイソシアナートはアジピン酸ジエチルより常法⁽¹⁵⁾に従って合成した。メチレンビス(4-フエニルイソシアナート)は武田薬品工業製 Nacconate 200 を精製して用いた。

d) ジカルバモイルシアニドの合成

シアン化水素 ($bp\ 25^{\circ}C$) を十分過剰に溶かしたジオキサン中に、反応温度を $5^{\circ}C$ に保ちつつ、ジイソシアナートのジオキサン溶液を滴下し、のち $5^{\circ}C$ にて5時間攪拌を行なった。析出した固体を濾別し、それぞれ次の溶媒で再結晶精製を行なった。

トランス-1,2-ジクロロプロパンジカルバモイルシアニド； エーテル

$mp\ 90\sim 100^{\circ}C$ (分解), $Y = 50\%$

分析値； C 47.43, H 3.85, N 30.99%

計算値 ($C_7H_8N_4O_2$)； C 47.19, H 3.39, N 31.45%

テトラメチレンジカルバモイルシアニド； アセトン

$mp\ 100^{\circ}C$, $Y = 87\%$

メチレンビス(4-フエニルカルバモイルシアニド)； エーテル

$mp\ 150^{\circ}C$ (分解), $Y = \text{定量的}$

テトラメチレン及びジフエニルメタン誘導体については第9章の実験の部参照。

e) 重合反応操作例

トランス-1,2-シクロプロパンジカルバモイルシアニドとメチレンビス(4-フェニルイソシアナート)の重合; ジカルバモイルシアニド1.78g (0.01mol)とジイソシアナート2.50g (0.01mol)を乾燥窒素ガス置換した4ツ口フラスコ中で, 40mlのNMPに溶解し, 攪拌しつつ徐々に加熱した。100°Cでゲルが生じたので20mlの溶媒を追加してこれを溶解し, さらに110°Cにて10時間加熱攪拌した。次いでこの溶液を減圧下蒸留して40mlのNMPを留去し, 残りの溶液をメタノール中に投じてポリマーを沈殿させた。mp 300°C以上。収率: 定量的。[η] = 0.45 (DMF中31°C)。DMF溶液から減圧下フィルムを作ると, 光沢ある淡黄色の強靱なフィルムが得られた。

同様な操作法で溶媒を変えていろいろと行なつた。触媒としてピリジンを極く少量加えると, 重合の速度が早くなつたが, 必ずしも重合度は高くなかなかつた。

2-6. シス-1,2-シクロプロパンジイソシアナートの環化重合

2-6-1. 緒 論

トランス-体と同様な合成法で得られるシス-ジイソシアナートは極めて不安定で, 低温で蒸留単離しても極めてすみやかに固化してしまうことが認められた。固化物の赤外スペクトルより, これが5員環尿素結合を有する重合物であることが推定され, シス-ジイソシアナートが極めて不安定なのは環化重合を容易に起こすからであると思われた。既に若干の報告が α, ω -ジイソシアナートの環化重合の可能性に関して出されているが, これらに用いられているジイソシアナートと異なる点は, 本研究で用いたジイソシアナートが, モノマー単位として1,2-シス-立体配置を保持している点である。

そこでシス-ジイソシアナートを用いて各種条件下で環化重合を行ない重合条件、ポリマーの性質等を検討した。

α, ω -ジイソシアナートの環化重合に関しては、岩倉ら⁽¹¹⁾、King ら⁽¹²⁾の報告があり、エチレンジイソシアナート、1,3-プロピレンジイソシアナートは環化重合を行なうが、モノマー主鎖が長くなると cross linking が起り、不均一重合物を与えている。さらにエチレンジイソシアナートの重合の場合にも若干のウレタン結合が混入してくることが認められている。またこれらのポリマーはかなりの結晶性を示すが重合度はあまり上昇しない。ところでこれらの1,2-あるいは1,3-ジイソシアナートのポリマーは、そのポリマー主鎖の両端の結合が eclipsed に近い型をとつて5員環を形成しており、重合の中間状態として2つのイソシアナート基が重なるシス-型配座をとらねばならない。著者の用いたシス-1,2-シクロプロパレンジイソシアナートは最も典型的な α, ω -ジイソシアナートであり、そのシス-配置は固定されたものであつて2つのイソシアナート基は強力に空間的に相互作用を及ぼし合つていゝと考えられるから、これに基づく不安定状態の解消も手伝つて5員環形成の方向が強く促進されることが考えられる。またシクロプロパン環を持つことによる結晶性の高いポリマーが得られることも期待される。

2-6-2. 結果および考察

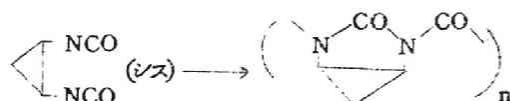
シス-ジイソシアナートは極めて不安定であるから、シス-ジヒドラジドからアジド合成、クルチウス転位、そして蒸留を迅速に行ない、直ちに重合に用いなければならない。単離したジイソシアナートは -70°C で貯蔵しても半日後には固化を開始する。しかしトルエン溶液中では 0°C で数時間安定に存在する。クルチウス転位後の処理はすべて 10°C 以下で行なうことが望ましく、また最初の蒸留で得たジイソシアナートの再蒸留は不可能で、そのためにモノマー純度を高めることはほとんど不可能であつた。

重合はDMFあるいはNMP中触媒としてNaCNのDMF溶液を用いて

行なつた。しかしシス-ジイソシアナートの重合速度は極めて速く、溶媒中触媒なしでも重合が進行することが認められた。得られた結果は表 2-8 に示した。

表 2-8

シス-1,2-シクロプロパンジイソシアナートの還元重合



No.	イソシアネート	溶媒	触媒	反応温度(°C)	見かけの融点(°C)	極限粘度 ^{d)}
1	シス [I C'] ^{a)}	DMF	NaCN	-40~10	275	0.06
2	シス [I C] ^{b)}	"	"	-40~10	250	0.07
3	シス [I C']	NMP	"	-40~50	275	0.08
4	"	"	"	10~50	280	0.09
5	シス [I C]	"	"	-20~20	290	0.06
6	"	"	"	-20~5	290	0.11
7	シス [I C] + Et-NCO	DMF	"	-40~20	265	0.07
8	" + Ph-NCO	"	"	-40~20	265	0.04
9	" + Et-NCO	NMP	—	-10~50	285	0.11
10	" + Ph-NCO	"	—	-10~50	275	0.10
11	" + Et-NCO	—	—	-20~20	275	0.09
12	" + Ph-NCO	—	—	-20~20	270	0.13
13	" + EDI ^{c)}	DMF	NaCN	-40~50	190	0.04
14	" + "	"	—	-25~50	165	0.02

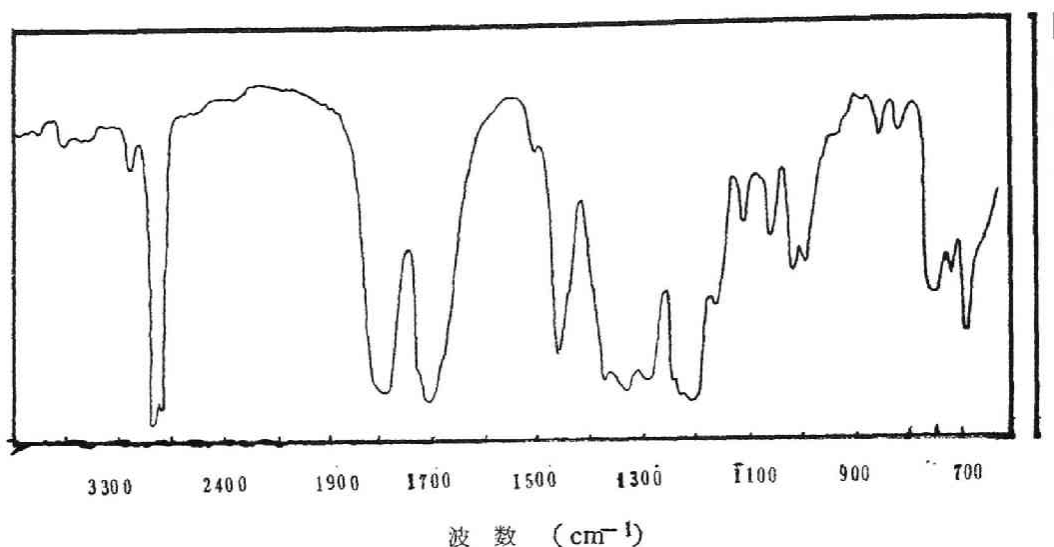
a) シス-1,2-シクロプロパンジイソシアネート, 蒸留せずにトルエン溶液のまま用いた。

b) " , 蒸留単離物。

c) エチレンジイソシアネート

d) NMP中 31°C

図 2-2
シス-1,2-シクロプロパンジイソシアナートの環化重合ポリマーの赤外スペクトル図
(Nujol)



シス-ジイソシアナートは重合溶媒中 -20°C 以下では比較的安定であるが、 -10°C 付近より触媒なしでも重合を起こす。触媒を加えると -30°C で重合を開始し、室温にて触媒を加えると急激な発熱を伴って重合が進んだ。得られたポリマーの重合度は、蒸留単離したモノマーからのものが、単離せずにトルエン溶液のまま用いたものに比較して高いのは勿論であるが、それでも $[\eta] = 0.13$ が最高値であり、高重合度には達しなかつた。その原因として2つが考えられる。1. 生成ポリマーが溶媒に溶解しにくいために重合半ばにして析出して来たこと。2. モノマー純度が悪いこと。1に関しては、DMF、NMPいずれを用いた場合にも重合時にポリマーの析出が認められ、析出物と溶媒可溶部分とを比較すると、含有元素率、赤外図はほとんど同一であり、重合度が異なるだけである。

ポリマーの赤外スペクトルでは、 1700 と 1780 cm^{-1} に特徴ある2つの

カルボニル吸収が認められ（図2-2），これらはそれぞれ環化ポリマー構造に含まれる環間尿素カルボニルおよび環内尿素カルボニルに対応すると推定された。また溶媒を使用せずに固化させたポリマーは極めて固い黄色透明の不溶不融の樹脂になったが，このものの赤外スペクトルはカルボニル領域が不明瞭で，かつ若干のイソシアナート吸収が認められ，cross linking を持った複雑な構造であろうと推定された。

以上行なってきた単独重合に付け加えて，このシス-ジイソシアナートとモノイソシアナート（エチルイソシアナートおよびフェニルイソシアナート）あるいは脂肪族ジイソシアナートとの環化共重合を試みた。（No.7~14）。シス-ジイソシアナートとモノイソシアナートとの等モル混合物を各種条件下で重合を試みると，得られたポリマーはシス-ジイソシアナートの単独ポリマーのみで，モノイソシアナート成分はポリマー中に全く認められなかった。（赤外スペクトルおよび分析値より判断）。しかしモノイソシアナート共存下では単独ポリマーの重合度がわずかながら上昇する傾向が認められた。一方脂肪族ジイソシアナートのうちでも比較的環化重合性の高いエチレンジイソシアナートを用いてシス-ジイソシアナートと共重合を行なった。触媒を用いるとシス-ジイソシアナートはわずかであるがエチレンジイソシアナートと共重合する様子が認められたが，触媒なしではエチレンジイソシアナートの単独ポリマーと思われるものを与え，シス-ジイソシアナートはポリマー中にほとんど含まれていなかった。単独重合において極めて重合し易かったシス-ジイソシアナートがこゝでは共重合はおろか，単独重合さえも示さなかったことは極めて興味ある事実である。しかし触媒存在下得られた共重合物の赤外スペクトルのカルボニル領域はかなり不明瞭で，数種のカルボニル基の存在することを示している。一方触媒なしで得られたポリマーの赤外スペクトルは，エチレンジイソシアナートの単独ポリマーのものと一致した。

シス-ジイソシアナートの単独ポリマーのX線回析図を測定した。その結

果を表 2-9 に示した。この結果より，ある程度の結晶性が不溶性の強いポリマーに認められると云えよう。すなわちすべてのポリマーに共通のハロー ($2\theta=16^\circ$, $24\sim 25^\circ$) の他に，不溶性の強いポリマーに限つてさらにもう一つの特徴あるハロー ($2\theta=11^\circ 46'$) が認められた。このハローは，モノイソシアナート存在下の単独ポリマーやエチレンジイソシアナートのポリマーなどには認められていない。

表 2-9

環化ポリマーの X 線回析図における結晶面間隔測定

ポリマー ^{a)}	d (Å)		
A ^{b)}	7.51 ($2\theta\approx 11^\circ$)	5.43 ($2\theta\approx 16^\circ$)	3.50 ($2\theta\approx 25^\circ$)
No. 6	7.51	5.60	3.61
No. 12	—	5.54	3.53
No. 13	—	5.30	3.79

a) ポリマーの記号は表 2-8 に基づく。

b) 溶媒なしの単独ポリマー

以上より結論として次の如く考える。シス-1,2-シクロプロパンジイソシアナートの環化重合は極めて容易で，その加速効果はモノマー中の固有シス-立体配置に帰せられ，環化の結果生じた 5 員環，2,4-シアザ-3-ケトピシクロ〔3,1,0〕ヘキサン環が極めて安定であることは，後に述べるシス-1,2-ジメチロールシクロプロパンの脱水閉環による 3-オキサピシクロ〔3,1,0〕ヘキサン環⁽¹³⁾，またはシス-2-メチロールシクロプロパンカルボン酸メチルの閉環で生じる 2-ケト-3-オキサピシクロ〔3,1,0〕ヘキサン環⁽¹⁴⁾などのでき易さ，安定性の異なることと対照すると，興味ある共通点を見出すことができる。

2-6-3. 実験の部

a) シス-1,2-シクロプロパンジイソシアナートの合成

シス-誘導体合成の際に、酸性条件下での強熱あるいはアルカリ性条件下での加熱は、シスからトランスへの転換を伴うので極めて好ましくない。例えばシス-1,2-シクロプロパンジカルボン酸無水物と5塩化リンとから対応するシス-酸塩化物を合成する際、還流下長時間加熱すると、トランス異性体をかなり生じた。またシス-酸塩化物とメタノールからメチラート存在下ジメチルエステルを合成する際にも10°C以下に反応温度を保たぬとトランス異性体を多量に生じた。

シス-ジイソシアナートは、ジメチルエステル、ジヒドラジドを経由して合成した。用いたジメチルエステルは精留してv.p.c.で単一物であることを確認し、これより得られたジヒドラジドはエタノールより2回再結晶させて精製した。(ジヒドラジド合成操作法に関しては2-5-3におけるトランス-異性体合成法を参照。シス体の場合に多少異なる点は、反応温度を80~90°で行なった点、またシス-ジヒドラジドは反応液を冷却することにより析出してくる点である。)ジヒドラジドのmp 169~175°C、収率89%。

分析値; C 37.72, H 6.54, N 35.58%

計算値(C₅H₁₀N₄O₂); C 37.97, H 6.33, N 35.44%

シス-ジヒドラジド24g (0.15mol)を150mlの水に溶解し、5°Cにて36gの濃塩酸ついで140mlのトルエンを加えた。これを-2°~-5°Cに冷却しつゝ、60mlの水に溶解した24gの亜硝酸ソーダを攪拌下徐々に滴下した。滴下終了後氷冷下直ちに分液し、水相は50mlのトルエンで2回抽出して有機相を合一し、0°Cにて塩化カルシウム上4時間乾燥した。一方50mlのトルエンをフラスコ中で80°Cに加熱しておき、攪拌しつゝこゝへ上記シアジドのトルエン溶液を10分間で滴下した。(激しく窒素ガス発生)滴下終了後3分間加熱し、のち冷却して減圧下トルエンを留去した。

濃縮は 10°C 以下で行なつた。未だ多少トルエンの残っている状態でガラスフィルターを通して蒸留フラスコに残液を移し、直ちに蒸留した。

$bp\ 42\sim 44^{\circ}\text{C}/0.03\text{mmHg}$ ，収量 5.5g (30%)

ジメチルウレタンとしての分析。 $mp\ 198\sim 200^{\circ}\text{C}$

分析値； $\text{C}\ 44.62$ ， $\text{H}\ 6.33$ ， $\text{N}\ 14.95\%$

計算値 ($\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$)； $\text{C}\ 44.68$ ， $\text{H}\ 6.43$ ， $\text{N}\ 14.88\%$

b) 他のイソシアナート類

フェニルイソシアナート，エチルイソシアナートは市販品を蒸留精製して用いた。エチレンジイソシアナートはコハク酸ジエチルより常法に従つて合成した⁽¹⁵⁾。

c) シス-1,2-シクロプロパンジイソシアナートの単独環化重合

乾燥した窒素ガスで置換したフラスコ中に，精製した $\text{NMP}\ 20\text{ml}$ を入れ，これを -20°C に冷却し蒸留直後のジイソシアナート 2.7g (0.022mol) を加えた。攪拌しつつこれに NaCN の DMF 飽和溶液 0.1ml を加えるとわずかながら発熱が認められた。 -20°C にて5時間攪拌し，のち一昼夜かゝつて室温に戻した。白色沈殿生成。これを濾別し，濾液は濃縮してエーテル中に投じてポリマーを沈殿させた。収量 0.75g ， $mp\ 265^{\circ}\text{C}$ ， $[\eta] = 0.08$ (NMP 中 31°C)

一方濾別して得られた不溶の白色固体は，まず DMF 次いでベンゼンで洗浄し乾燥した。収量 1.6g ， $mp\ 290^{\circ}\text{C}$ ， $[\eta] = 0.11$ (NMP 中 31°C)

DMF を溶媒として用いた場合は， -40°C にて触媒溶液を加え，のち徐徐に一昼夜かゝつて室温まで戻しつつ攪拌した。単離蒸留しないジイソシアナートを用いた場合は，クルチウス転位後反応液からトルエンを留去して濃縮して得た深緑色の液体を濾過して固体不純物を除去し，そのまゝ溶媒に加えて同様の操作法で重合させた。モノイソシアナート共存下での重合の場合は，モノイソシアナートを等量あらかじめ溶媒に加えておき，こゝへジイソシアナートを加えて行なつた。なおモノイソシアナートは同条件下では不溶

性ポリマーは全く与えないことを空実験で確かめた。

d) エチレンジイソシアナートとの共重合の試み

1,502 g (0.0121 mol) のシス-ジイソシアナートと 1,355 g (0.0121 mol) のエチレンジイソシアナートを DMF 中 -40°C にて混合し, NaCN の DMF 溶液を 0.2 ml 加えた。発熱認められず。 -35°C にて一夜放置後徐々に室温に戻した。白濁生成せず。のち $45\sim 50^{\circ}\text{C}$ にて 8 時間攪拌し, 冷却したのちエーテル中に投じてポリマーを沈澱させた。乾燥重量 2.11 g, $mp\ 190\sim 195^{\circ}$, $[\eta] = 0.04$ (NMP 中 31°C)

得られたポリマーは DMF, NMP に極めて良く溶解する。

分析値; C 43.08, H 5.22, N 24.47%

計算値 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$, エチレンジイソシアナートのホモポリマーとして)

C 42.86, H 3.60, N 24.99%

($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$, シス-ジイソシアナートのホモポリマーとして)

C 48.39, H 3.25, N 22.58%

一方同じ規模で触媒なしで同じ重合を行なうと, $mp\ 160\sim 165^{\circ}\text{C}$ のポリマーを与えた。乾燥重量 1.3 g, $[\eta] = 0.02$, 分析値は $(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2)_n$ にほぼ一致した。

引用文献

- (1) L. L. McCoy, J. Am. Chem. Soc., 80, 6568 (1958).
- (2) E. Buchner, Ann., 284, 212 (1895).
- (3) E. L. Wittbecker, J. Polymer Sci., 40, 289 (1959).
- (4) 例: 特許公報 昭 32-6390.
- (5) 山口, 高柳, 栗山, 工化誌, 58, 358 (1955).
- (6) 小田, 村橋, 井本, "有機合成における単位反応操作" (下), P 556 (1960), 東京化学同人。

- (7) A. L. Blomquist, J. Am. Chem. Soc., 81, 2012 (1959).
- (8) T. Shono, T. Morikawa, R. Okayama, R. Oda, Makromol. Chem., 81, 142 (1965).
- (9) 例: R. Oda, et al, 日本化学繊維研究所講演集第21集, p. 67 (1965).
- (10) A. Oku, M. Okano, R. Oda, Makromol. Chem., 78, 186 (1964).
- (11) Y. Iwakura, K. Uno, K. Ichikawa, J. Polymer Sci., Part A, 2, 3387 (1964).
- (12) C. King, J. Am. Chem. Soc., 86, 437 (1964).
- (13) T. Shono, A. Oku, T. Morikawa, M. Kimura, R. Oda, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 940 (1965).
- (14) 鳴井, 庄野, 奥, 小田, 工化誌, 69, 1488 (1966).
- (15) P. A. S. Smith, "Organic Reactions" 3, 337 (1946), John Wiley & Sons, Inc., N. Y..

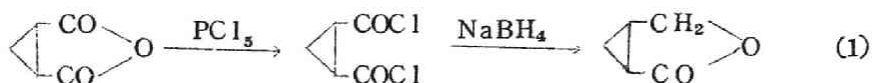
3 章 シクロプロパン環を含むビスクロ型ラクトン， ウレタンおよびそれ等に対応するトランス異 性体の合成と重合

3-1. 結 論

シクロプロパン誘導体において，その 1 および 2 位置に同じ置換基を持つもの（対称型）は，既に述べてきた如く，また第 4 章以降でも述べる如く，シスおよびトランス異性体のいずれにおいても比較的容易に，1,2-ジカルボン酸から合成することができるが⁽¹⁾，2つの置換基が異なる場合（非対称型）には合成は容易ではない。しかしある種の 2 塩基酸において，その酸塩化物あるいはモノエステルを水素化ホウ素ナトリウムで還元すると，ラクトンを与えることが認められている⁽²⁾。著者はこの反応を 1,2-シクロプロパンジカルボン酸に応用してシス異性体からラクトン（I），トランス異性体からオキシ酸エステル（II）を合成し，これらを出発物質としてさらに若干の非対称型誘導体を合成した。またトランス誘導体を用いての若干の重合反応をも試みた。

3-2. シス誘導体の合成

ビスクロ型ラクトン（I），2-ケト-3-オキサビスクロ〔3,1,0〕ヘキサン，は 2 種類の方法により合成した。すなわち第 1 の方法は（1）式に示す如く対応する酸塩化物の還元による一段階ラクトン化である。



この方法においては，一方の置換基の還元で生成したメチロール基と，残った塩化アシル基との反応でラクトン化が起こるわけであるが，収率は良好

ではなく，常に還元がさらに進んだジメチロール誘導体を多量に生成した。これは還元が必ずしも段階的に進んでいないことを示している。結果は表 3-1 に示した。この結果によれば溶媒としてはテトラヒドロフランが最適と思われるが，しかし還元条件と収率との関係を検討するには収率が充分でなく，むしろ還元剤の品質が最も大きな因子であると思われる。

表 3-1

No.	NaBH ₄ /酸塩化物 (モル比)	溶 媒	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	収 率 (%)
1	1	THF	67	3.5	3.1
2	2	"	"	6	18.4
3	2	"	"	10	8.5
4	2	"	"	24	10.4
5	1	ジエチレングリコール ジメチルエーテル	100	2	6.1
6	2	ジオキサン	60	3	0
7	2	"	100	24	7.7

一方第 2 の方法は (2) 式に示す様に，モノエステルを経由する方法である。この方法においては，おそらく中間に生成するオキシ酸エステルの分子内エステル交換反応によりラクトン化が進むと考えられるが，一般にカルボン酸エステルは通常の条件では水素化ホウ素ナトリウムによつてアルコールにまで還元されないので，ジメチロール誘導体を副生することなく，かなり良い収率でラクトン (I) を得ることができた。結果は表 3-2 に示した。この結果は還元剤の品質が一定でないために，反応条件を吟味するのに必ずしも充分ではないが，溶媒としてテトラヒドロフランを用い，還元剤と (II) のモル比が 1~2，反応温度はテトラヒドロフランの沸点，そして反応時間 0.5~1 時間の如き条件が最良と思われる。

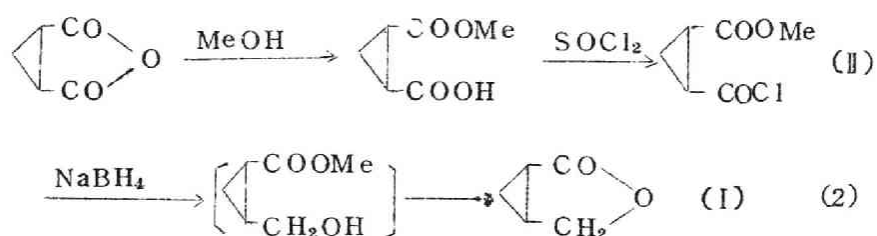
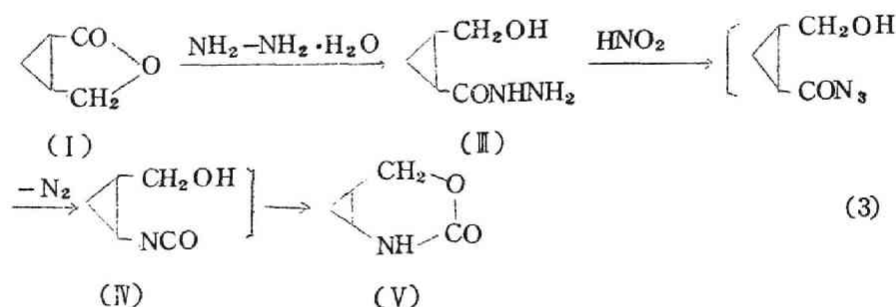


表 3-2

No.	NaBH ₄ /II (セル比)	溶 媒	反応温度 °C	反応時間 (hr)	収 率 (%)
1	0.5	THF	67	1	10.6
2	"	"	"	5	7.2
3	1	"	"	0.5	21.1
4	"	"	30	1	34.3
5	1.5	"	67	0.5	51.8
6	"	"	30~60	1	43.6
7	"	"	30	3	33.4
8	2	"	67	0.5	54.7
9	4	"	"	"	23.1
10	2	ジオキサン	90	"	0
11	"	エーテル	30	"	0

一般に5員環ラク톤は開環重合が困難なことが知られているが、(I)も予期される如く、ラク톤の開環重合条件で全く安定であつた。またプロラク톤はトリエチルアルミニウム-水系の触媒を使用してプロピオラク톤と共重合するが⁽³⁾、(I)はこの条件においても安定であつた。(I)の立体配置がシス型に固定されている事がこの様な安定化の一つの原因となつていると思われる。

次に (I) から (3) 式で示すように環状ウレタンを合成した。



(I) とヒドラジンの反応およびクルチウス転位は常法に従って行なつた。中間生成物である酸アジドおよびイソシアナート (IV) を単離することは試みなかつたが、しかしクルチウス転位における窒素ガス発生が完全に終了したのちも溶液中に (IV) がかなり長時間存在することが赤外スペクトルから認められ、また表 3-3 に示した如く、ウレタン (V) 生成には比較的長時間の加熱を必要とすることから、この (IV) の構造は、予想されるよりは、安定であると思われる。

表 3-3

環状ウレタン、2-アザ-3-ケート-4-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタンの合成

No.	反応時間 (hr)	反応温度 (°C)	溶 媒	収 率 (%) a)
1	1	110	トルエン	6.7
2	5	110	"	30.2
3	5	150	アニソール	30.3

a) 2-メチロールシクロプロパンカルボン酸ヒドラシド (II) に基づく。

3-3. トランス誘導体の合成

次にトランス-1,2-シクロプロパンジカルボン酸を出発点として、(4)

式に示すような反応過程を経て、オキシ酸エステル (Ⅶ) およびイソシアナート (Ⅸ) を合成した。

酸塩化物とメタノールとの反応で得られるモノメチルエステルモノ酸塩化物 (Ⅵ a) は、ジメチルエステルおよび未反応の酸塩化物を相当量混有しており、これらは蒸留による分離が困難である。従つて一旦モノエステルモノカルボン酸として単離しなければならず、そのためには (Ⅵ a) の反応混合物中に水を加えることにより、未反応のジカルボン酸塩化物は高沸点のジカルボン酸として、ジメチルエステルは低沸点物として蒸留により分離することができた。(Ⅵ b) から (Ⅶ) への還元は水素化ホウ素ナトリウムを用いてシス-異性体と同様の方法で行なつた。結果は表 3-4 に示した。

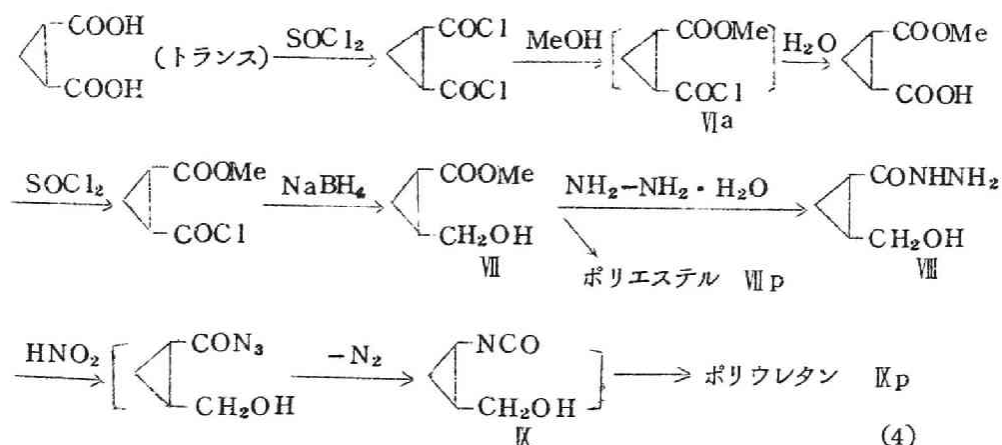


表 3-4

トランス-2-メチロールシクロプロパンカルボン酸メチルの合成

No.	NaBH ₄ /Ⅶb (モル比)	溶 媒	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	収率 (%) ^{a)}
1	1	THF	30	1	7
2	1.5	"	67	5	22.6
3	2	"	"	1	35
4	2	"	"	2	32
5	4	"	"	1	63

a) トランス-2-カルボメトキシシクロプロパンカルボン酸塩化物に基づく。

この結果から見ると，還元は約 1 時間程度で終了し，また還元剤は過剰に存在するほど好収率を示すことが判明した。

3-4. トランス誘導体からのポリエステル，ポリウレタン

(4) 式で示す如く，Ⅶは同一分子内にエステル基とメチロール基を持つから，適当な条件で処理することによりエステル交換反応を起こしてポリエステルを与えるはずである。



Ⅶを封管中触媒（三酸化アンチモンと酢酸カルシウムの混合触媒）と共に 200°C で 110 時間加熱し，次に封管内容物を減圧下 150~200°C で 60 時間加熱すると粘稠なポリエステル（Ⅶ-p）を与えた。 $\eta_{inh}=0.14$

次にⅦからヒドラシドⅧを合成して，これから常法に従つてアシドを経由してクルチウス転位を行なうと，Ⅸが得られる。このトランス-2-メチロールシクロプロパンイソシアナートは単離することは困難であるが，クルチウス転位の溶媒としてアニソールを用い，溶液をそのまま 150°C で 5 時間加熱するとポリウレタン（Ⅸ-p）を与えた。 $\eta_{inh}=0.23$



ここに得られたポリエステル（Ⅶ-p）は先に合成したトランス-1,2-シクロプロパンジカルボン酸塩化物と，トランス-1,2-ジメチロールシクロプロパンとからのポリエステル⁽⁴⁾より良好な性質を示した。しかし一方ポリウレタンはトランス-1,2-シクロプロパンジイソシアナートと，トランス-1,2-ジメチロールシクロプロパンとからのポリウレタン⁽¹⁾に比較して，その重合度，性質共に著しく劣っている（2-3参照）。この原因としては，モノマーとしてのⅨが単離精製できず，純度が必ずしも良くないことが最も

大きな理由として考えられる。

3-5. 実験の部

a) ラクトン (2-ケト-3-オキサビシクロ[3,1,0]ヘキサン) の合成

A法: シス-1,2-シクロプロパンジカルボン酸塩化物 10.9 g (0.07 mol) の 20 ml のテトラヒドロフラン溶液を, 50 ml のテトラヒドロフランに 5 g (0.13 mol) の水素化ホウ素ナトリウムを懸濁させた混合物中に, 0°C で滴下し, その後 6 時間還流下加熱した。次にこの反応混合物を 0°C に冷却し, 10 ml の水を徐々に加えて未反応の還元剤を分解し, 濾過して濾液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後蒸留して 1.2 g (18.4%) のラクトン (I) を得た。bp 85~86°C/7 mmHg

分析値; C 61.22, H 6.51%

計算値 (C₅H₆O₂); C 61.21, H 6.17%

B法: シス-1,2-シクロプロパンジカルボン酸無水物 11.2 g (1 mol) と無水メタノール 39 g (1.2 mol) の混合物を, 30°C で 1 時間加温溶解させることにより, ジカルボン酸のモノメチルエステルをほぼ定量的な収率で得た。mp 46~47°C, bp 132~135°C/45 mmHg

分析値; C 50.03, H 5.83%

計算値 (C₆H₈O₄); C 50.00, H 5.60%

このものを塩化チオニルで穏和な条件で処理することにより, 対応するモノエステルモノ塩化物 (II) を得た。bp 100°C/25 mmHg。収率は定量的。(II) から (I) への還元反応は A 法と同様に行なつた。最高収率 54.7%。

b) 環状ウレタン (2-アザ-3-ケト-4-オキサビシクロ[4,1,0]ヘプタン) の合成

ラクトン (I) 9.8 g (0.1 mol) と 80% 抱水ヒドラジン 7.5 g (0.12 mol) との混合物を 80°C で 1 時間加熱したのち冷却し, 析出した結晶を濾過し,

エタノールから再結晶して、シス-2-メチロールシクロプロパンカルボン酸ヒドラジド (Ⅲ) 8.5 g (65.6%) を得た。mp 106~109°C

分析値; C 46.09, H 7.87, N 21.64%

計算値 (C₅H₁₀N₂O₂); C 46.14, H 7.75, N 21.53%

次に 13 g (0.1 mol) のⅢを 70 ml の水に溶解し、10°C以下で 10 g (0.11 mol) の濃塩酸を加え、次いで 60 ml のトルエンを加えたのち、0°Cに冷却し、さらに 8.3 g (0.12 mol) の亜硝酸ソーダを 20 ml の水に溶かした溶液を 0°C以下で滴下した。反応混合物から有機相を分液し、別に水相をトルエンで 2 回抽出してこれを先の有機相と合一し、0°Cにて無水硫酸マグネシウムで乾燥した。次にこの溶液を 110°C に加熱し、窒素ガス発生が終了したのち、さらに数時間 110°C で加熱し、のちトルエンを留去してウレタン (V) 3.4 g (30.2%) を得た。エーテルより再結晶。mp 89~90°C

分析値; C 53.20, H 6.52, N 12.28%

計算値 (C₅H₇O₂N); C 53.09, H 6.24, N 12.38%

c) トランス-オキシ酸エステル (トランス-2-メチロールシクロプロパンカルボン酸メチル) の合成

メタノール 32 g (1 mol) とベンゼン 50 ml の混合溶液を、トランス-1,2-シクロプロパンジカルボン酸塩化物 16.7 g (1 mol) の 200 ml ベンゼン溶液中に 0~4°C で滴下し、さらに 1 時間攪拌を続けたのち 18 g (1 mol) の水を加えた。この反応混合物を減圧下濃縮してから蒸留し、71 g (49.2%) のモノメチルエステル (トランス-2-カルボメトキシシクロプロパンカルボン酸) を得た。bp 114~116°C/4mmHg。mp 40~42°C

分析値; C 49.61, H 6.19%

計算値 (C₆H₈O₄); C 50.00, H 5.60%

このモノエステルを 30°C で 2 倍量の塩化チオニルで処理すると、対応する酸塩化物 (トランス-2-カルボメトキシシクロプロパンカルボン酸塩化物) (Ⅶ b) がほぼ定量的に得られた。bp 103°C/27mmHg

Ⅶ b からⅧへの還元は水素化ホウ素ナトリウムを用いて，シス異性体の場合と同様に行なつた。最高収率 63%。bp 82~84°C/4mmHg

分析値； C 55.66, H 8.01%

計算値 (C₆H₁₀O₃)； C 55.31, H 7.75%

d) ポリウレタン (Ⅸ p) の合成

オキソ酸エステル (Ⅶ) 6.5 g (0.05 mol) を 80% 抱水ヒドラジン 3.8 g (0.06 mol) と共に 80°C で 1 時間加熱して 4.4 g (67.5%) のヒドラジド (トランス-2-メチロールシクロプロパンカルボン酸ヒドラジド) (Ⅷ) を得た。mp 111~113°C

分析値； C 46.36, H 7.95, N 21.41%

計算値 (C₅H₁₀O₂N₂)； C 46.14, H 7.75, N 21.55%

次にⅧを 1.1 g (0.0085 mol)，シス異性体 (Ⅷ) の場合と同様にして亜硝酸ソーダで処理し，生成した酸アジドをアニソールで抽出し，無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち，150°C にて 5 時間加熱した。この溶液からアニソールを留去して残渣に N-メチル-2-ピロリドンを加え，この溶液をアセトン中に投じてポリウレタン (Ⅸ p) を白色粉末として得た。収量 0.29 g (30.3%)。mp 175~185°C。η_{inh} = 0.23 (0.5 g/100 ml DMF, 32°C)。

分析値； C 52.84, H 6.46, N 12.10%

計算値 (C₅H₇O₂N)； C 53.09, H 6.24, N 12.38%

e) ポリエステル (Ⅶ p) の合成

重合法はエステル交換によるポリエステル合成の常法に従つて行なつた。触媒量は 2 g (0.015 mol) のⅦに対して，1.3 mg の酢酸カルシウム 0.3 mg の三酸化アンチモンである。反応は封管中 200°C で 110 時間，次いで開管して，12 mmHg，150°C で 20 時間，3 mmHg 150°C で 7 時間，最後に 3 mmHg 200°C で 30 時間加熱した。η_{inh} = 0.14 (0.5 g/100 ml DMF, 32°C)。mp 72~74°C。

分析値； C 61.43, H 6.27%

計算値 (C₅H₈O₂)； C 61.21, H 6.17%

引 用 文 献

- (1) T. Shono, T. Morikawa, R. Okayama, R. Oda, Makromol. Chem., 81, 142 (1965) .
- (2) S. W. Chaikin, W. G. Brown, J. Am. Chem. Soc., 71, 122 (1949) .
- (3) K. Tada, Y. Numata, T. Saegusa, J. Furukawa, Makromol. Chem., 77, 220 (1964) .
- (4) R. Oda, T. Shono, A. Oku, H. Takao, Makromol. Chem., 67, 124 (1963) .

4 章 3-オキサビシクロ〔3,1,0〕ヘキサンと その誘導体の合成

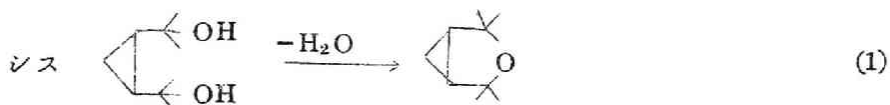
4-1. 緒 論

前章までにおいて一連のシクロプロパン1,2-置換体についてその合成と反応とを中心に研究を行なってきたが，本章ではシクロプロパン環を有する環状エーテル，すなわち3-オキサビシクロ〔3,1,0〕ヘキサン（I）とその誘導体について，その合成法と若干の物理的，化学的性質について検討した。特にシス-1,2-ジメチロールシクロプロパンとその置換体の酸性条件下での脱水閉環反応における挙動，および既述の（第2章2-6，第3章）結果とも関連のある3-オキサビシクロ〔3,1,0〕ヘキサン環の開環に対する安定性，またそのNMRスペクトル図の特徴などを中心に検討した。

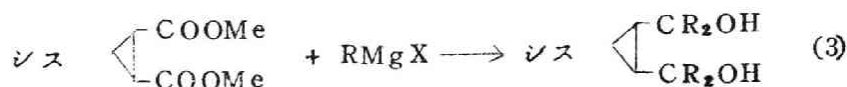
4-2. 結果および考察

4-2-1. 合成法

3-オキサビシクロ〔3,1,0〕ヘキサン類の合成法としては次の二法を用いた。その1は，シス-1,2-ジメチロールシクロプロパン誘導体の脱水反応によるもの（1式），その2は，2,5-ジヒドロフランへのカルベン付加による合成法（2式）である。

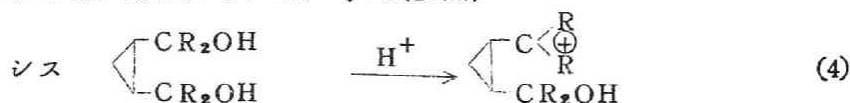


シス-1,2-ジメチロールシクロプロパンの合成法については既に第2章(2-4-2)で述べた。一方これの $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -テトラ置換体は、シス-1,2-シクロプロパンジカルボン酸エステルとグリニヤール試薬とより合成した。(3式)



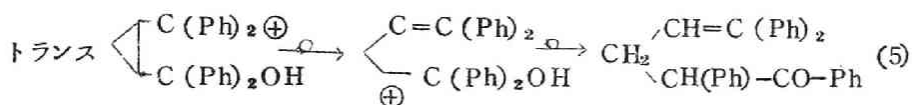
このようにして得られたグリコール類の脱水閉環反応では次の4種の方法を試みた。1. 重硫酸カリウムによる脱水, 2. リン酸による脱水, 3. ジメチルスルホキシドによる脱水, 4. グリコールのビストシレートをアルカリ溶解する方法。これらの方法のうち重硫酸カリウムを用いる方法が最良の結果を与えた。トシレートのアルカリ溶解法は全く環状エーテルを与えなかった。得られた結果は表4-1に示した。

酸性条件下でのグリコール類の脱水反応は、水酸基の α -炭素上の置換基によつて影響を受け、場合によつては転位開環した生成物を与えた。ところでこの酸性脱水反応でまず最初に生じるカチオンは、いわゆるシクロプロピルカルビニル型カチオンであり⁽¹⁾、このものは反応を通じて極めて複雑な挙動を示すことが知られている。(4式参照)

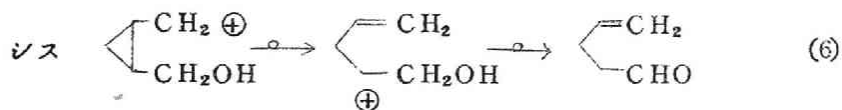


シクロプロピルカルビニルカチオンは、非古典的カルボニウムイオンの一種であるとの説が有力であり、開環転位した生成物を与えることが知られているが、このカチオンが適当な位置に適当なる置換基を持つと、その置換基によりカチオンの性質は大きく影響を受ける。すなわち置換基によつては非古典的カチオンとしてより局在化したカチオンとしての挙動を示す。本研究では $\text{R} = \text{CH}_3$ の場合(4式参照)には対応するビスクロエーテルがほとんど定量的に生成したが、一方 $\text{R} = \text{H}$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ の場合にはビスクロエーテルの他に開環生成物が認められた。例えば、シス-1,2-ジ(α, α -ジフェ

ニル) メチロールシクロプロパンを重硫酸カリウムで処理すると、閉環生成物の他に開環転位した1,1,4-トリフェニル-4-ベンゾイルブテン-1が80%で得られた。このものはトランス-異性体の脱水反応で得られる主生成物と同じものである⁽²⁾(5式参照)。この反応の正常脱水生成物であるビスクロエーテルの収率はわずか20%であつた。この結果は開環反応と開環反応



とが競争的に起つてゐることを示す。さらにR=Hの場合のグリコールの脱水反応で得られた生成物は、かなり複雑な組成を有していた。予期した3-オキサビシクロ[3,1,0]ヘキサンの収率は35%で、その他に4%のアルデヒドとカルボニル基を有する多量のオリゴマーの生成を認めた。こゝで得られたアルデヒドの生成経路は、R=C₆H₅の場合と同様に考えられる。

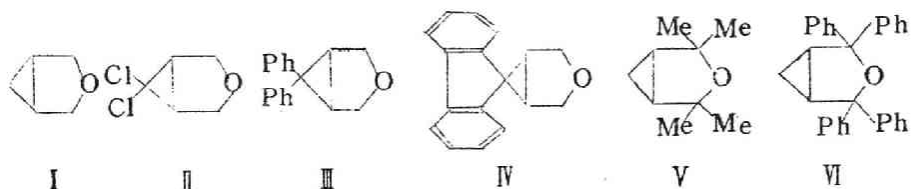


このアルデヒドは、2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンとし、別途合成した標品1-ペンテナールの2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンと混融試験をして確認した。一方シクロプロピルカルビニルカチオンにおいて、適当な位置にメチル基が置換されている場合には、メチル基によりカチオンの局在化が促進され、その結果非古典的カチオンの性質が減少することが認められている。このことは本研究でR=CH₃の時、開環転位生成物がほとんど得られなかつたという結果と良く一致する。トランス-型グリコールの脱水反応については研究中である。

2,5-ジヒドロフランへのカルベン付加によるビスクロ[3,1,0]ヘキサン誘導体の合成法は、付加させるカルベンの種類によつてかなり様子が異なる。例えばジクロルカルベンは次の2法により発生させた。1. CHCl₃+t-BuOK
2. Cl₃CCOOCH₃+CH₃ONa. 第2法がより良好な結果を与えた。しかしいずれの方法でも生成物は2種の構造異性体の混合物であり、分取ガスク

表 4-1

3-オキサビシクロ〔3,1,0〕ヘキサン誘導体の構造とその合成法



(I) 3-オキサビシクロ〔3,1,0〕ヘキサン

(II) 6,6-ジクロロ-3-オキサビシクロ〔3,1,0〕ヘキサン

(III) 6,6-ジフェニル-3-オキサビシクロ〔3,1,0〕ヘキサン

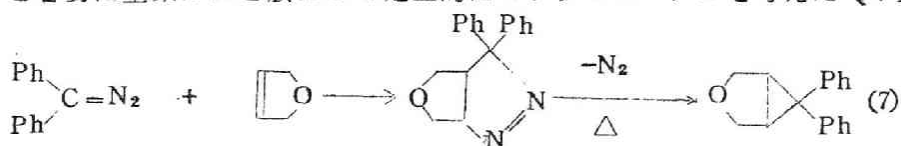
(VI) 3,4-(9,9-フルオレニリデン)テトラヒドロフラン

(V) 2,2,4,4-テトラメチル-3-オキサビシクロ〔3,1,0〕ヘキサン

(IV) 2,2,4,4-テトラフェニル-3-オキサビシクロ〔3,1,0〕ヘキサン

化合物	合成法	収率(%)	mp (°C) (or bp°/mmHg)
I	脱水法: a) KHSO_4	35	85~90/760
	b) H_3PO_4	5	—
	c) DMSO	2	—
	Simmons-Smith法	3~5	—
II	ジクロルカルベン: a) CHCl_3	7	—
	b) $\text{Cl}_3\text{CCOCH}_3$	37	88~89/35
III	ジアゾ化合物	19	86.5~87.5
IV	ジアゾ化合物	5	169~170.5
V	脱水法 (KHSO_4)	77	91~91.5/164
VI	脱水法 (KHSO_4)	21	166~167

ロマトグラフにより分離することができた。副生成物については構造確認は行なわなかつたが、おそらくジクロルカルベンの挿入反応生成物であろう。フルオレニルカルベンは対応するジアゾ化合物を2,5-ジヒドロフラン中銅粉と共に加熱して発生させ、付加反応を行なつた。しかし同一条件下でジフェニルジアゾメタンを処理すると、このものはカルベンを発生せず、1,3-付加を行なつて、ピラゾリン誘導体を与えた。このピラゾリン誘導体は溶融さすと容易に窒素ガスを放出して定量的にビシクロエーテルを与えた(7式)。



さらに(1)の別の合成法として、ジヒドロフランにジアゾメタンを作用さす代りに、Simmons-Smith法を適用した⁽³⁾。用いた亜鉛-銅合金は湿式法で調製した⁽⁴⁾。しかし本反応でのIの収率はわずか5%であつた。ジヒドロピランの場合本法での収率は65%と報告されているが⁽³⁾、この差はβ, γ-不飽和エーテルとα, β-不飽和エーテルでの二重結合の求核性の相違に基づくものであろう。

表 4-2

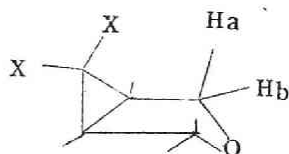
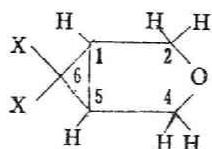
ビシクロエーテル類の環上水素の化学シフト(TMS内部基準, 60Mc)

化合物	X	溶媒	化学シフト, c.p.s. (τ値)	
			H _A	H _B
II	Cl	CCl ₄	137.0 (7.55)	227.6 (5.92)
III	C ₆ H ₅	CCl ₄	120.1 (7.85)	215.8 (6.13)
VI	$\frac{1}{2}$ (C ₁₂ H ₈)	CCl ₄	130.7 (7.65)	223.4 (6.00)
I	H	CCl ₄	78.2 (8.60)	H _B H _{B'} 199.3 (6.46) 191.7 (6.59)

IのJ_{BB'}: 8.4 c.p.s.

4-2-2. NMRスペクトル

3-オキサビシクロ[3,1,0]ヘキサン類のNMRスペクトルを測定したところ、若干の興味ある点を含む次の結果を得た。化合物Ⅱ、ⅢおよびⅣのスペクトルは、たゞ2つのピーク ($\tau=7.7$ および6.0付近)のみを示した(図4-1参照)。これらのピークはそれぞれ橋頭水素、およびエーテル酸素に隣接したメチレン水素に対応する。さらにそれぞれのピークは無視出来る程度の微細構造しか示しておらず、ほとんどシングレットと見なしうる。このことはこれらの化合物(Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ)において $H_{(1)}$ と $H_{(2)}$ (あるいは $H_{(5)}$ と $H_{(4)}$)の間のスピンスピンカップリングが無視出来る程度に小さいことを示している。この原因は固定されたビシクロ構造における1-位置と2-位置のC-H結合角の関係に起因するのかも知れぬ。



またこれらの化合物(Ⅰ~Ⅳ)では、3員環と5員環とは同一平面上に存在しないから(上右図参照)、エーテルに隣接したメチレン基の2つの水素は非等価でなければならない。したがってこのメチレン水素のスペクトルはA B型をとることが期待される。しかし実際には6,6-ジ置換ビシクロエーテル(Ⅱ~Ⅳ)ではメチレン基の2つの水素の化学シフトはほとんど等しく、A B型スペクトルを確認することができなかつた。しかしながら非置換化合物Ⅰ($X=H$)では、 $H_{(2)}$ のスペクトルは明瞭にA B型を示した。そしてこの場合にもやはり $H_{(1)}$ と $H_{(2)}$ (あるいは $H_{(5)}$ と $H_{(4)}$)の間のカップリングは無視できる程小さい。

赤外スペクトルではいずれの化合物も5員環エーテルに特徴的と思われるエーテル吸収を 1090 cm^{-1} 付近に示した(図4-3参照)。

図 4 - 1
 II の N.M.R. スペクトル図
 60Mc, 四塩化炭素中, TMS 内部基準

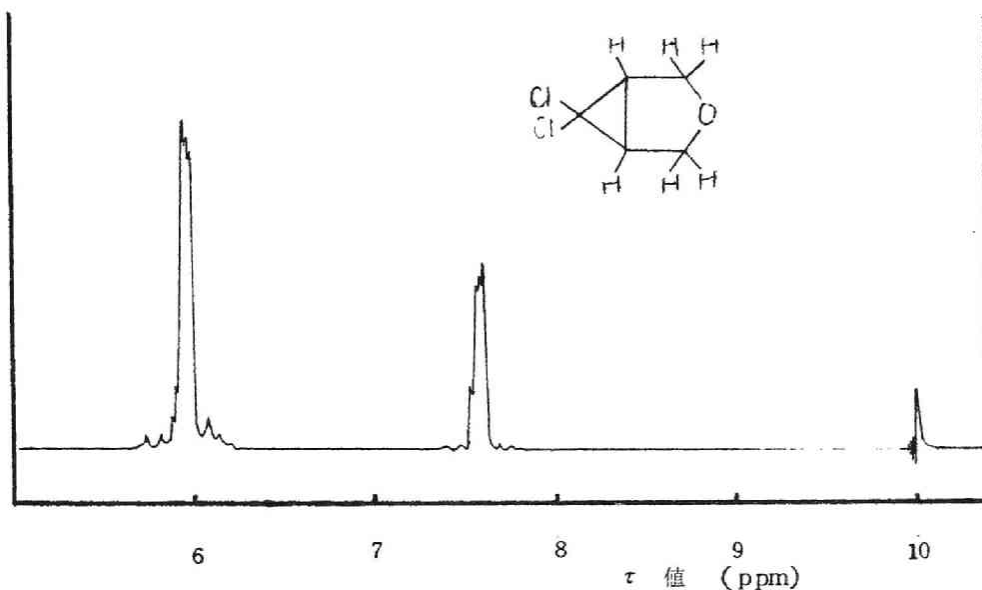


図 4 - 2
 I の N.M.R. スペクトル図
 60Mc, 四塩化炭素中, TMS 内部基準

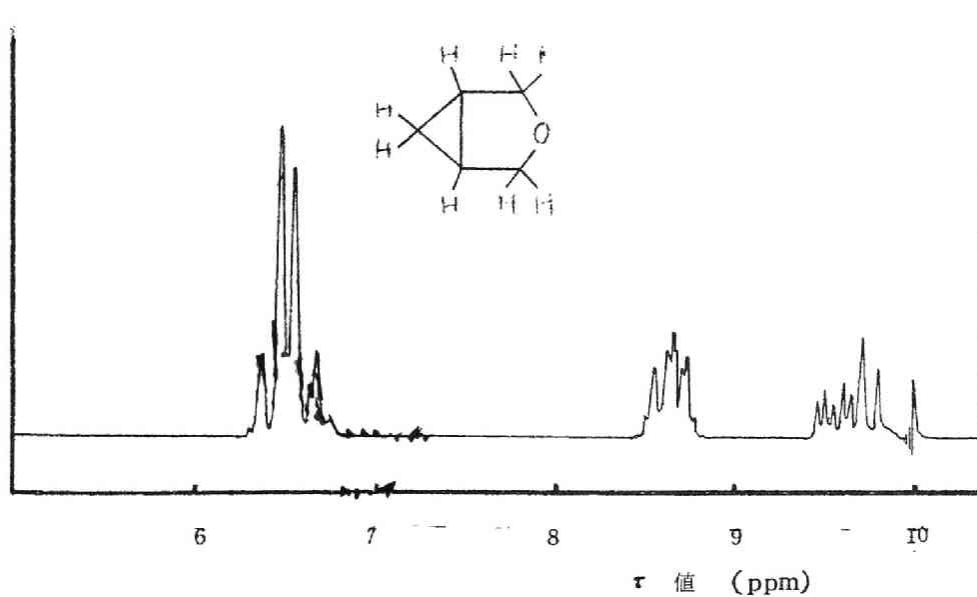
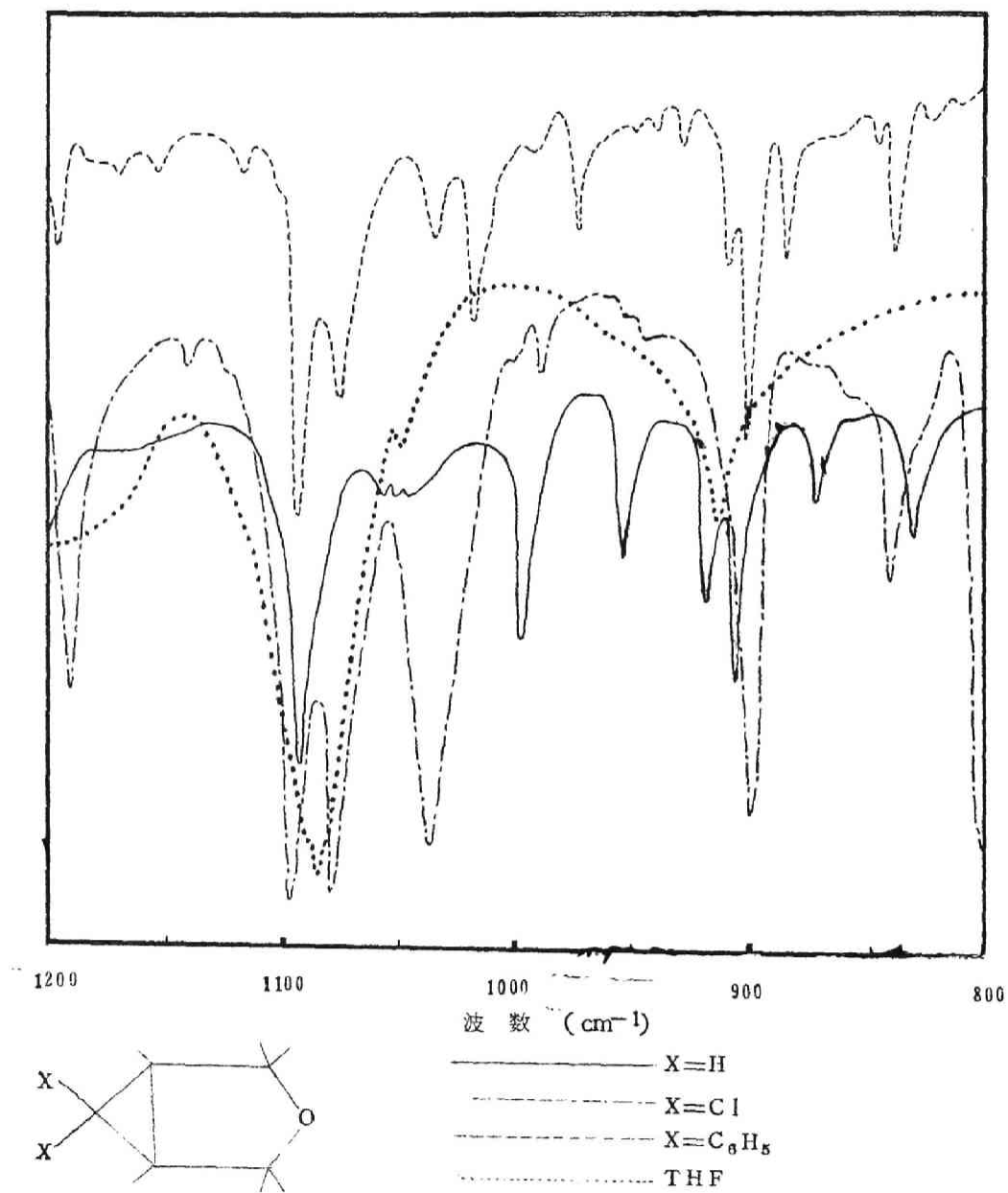
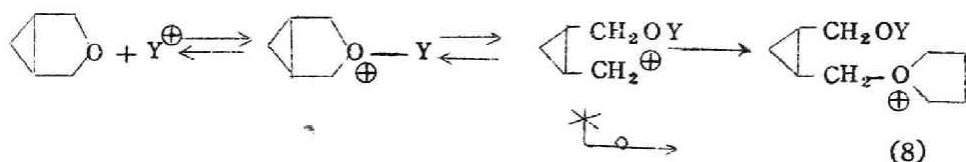


図 4-3
ビスクロエーテル類の赤外スペクトル図



4-2-3. 開環重合の試み

既に典型的な5員環エーテルであるテトラヒドロフランに関するカチオン開環重合反応は良く知られており，中間体にオキソニウムカチオンを経由してポリエーテルを生成する。よつて3-オキサビシクロ〔3,1,0〕ヘキサンの5員環エーテルが同様な開環重合を行なうことを期待して，特にⅠ及びⅡについて重合を試みた。この場合，正常のポリエーテルの他に，中間体としてのシクロプロピルカルビニル型カチオンの開環転位反応も混入してくることが考えられた（8式参照）。しかし結果はいずれも不成功であつた。触媒と



しては5弗化リン，5塩化アンチモン，および塩化チオニル-塩化第2鉄錯体を用いた。更にⅠあるいはⅡと，3,3-ビスクロルメチルオキセタンとを改良トリエチルアルミニウム触媒（ $\text{AlEt}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{エピクロルヒドリン}$ ）を用いて共重合を試みたが，これもまた不成功であつた。何故開環重合しないのかその理由は不明確であるが，結局第2章での環化重合，第3章でのビスクロラク톤の難開環性などと考え併せると，興味ある共通点を見出すことが出来る。すなわちシクロプロパンの1,2-シス立体配置を基本とする5員環構造の安定性および立体障害が原因となつて，開環よりも閉環の方向が極めて有利になるのであろう。

4-3. 実験の部

a) 3-オキサビシクロ〔3,1,0〕ヘキサン（Ⅰ）の合成

a-1: 重硫酸カリウムを用いる脱水反応——冷却器をつけた50mlの蒸留フラスコ中に2.6g（3/160 mol）の焼成し粉碎した重硫酸カリウム

を入れ、フラスコを150~160°Cに加熱しつつ7.6g (3/40 mol)のシス-1,2-ジメチロールシクロプロパンを、フラスコ上部につけた滴下ロー
トより15分間で滴下した。留出物を捕捉し、2層に分れたうち有機相を分
液し、まず固体の重炭酸ソーダ、次いで無水硫酸カルシウム (Drierite)
で乾燥した。粗収率43%。蒸留によりIを35%の収率で得た。bp 85~
90°C。このものは僅少のアルデヒドを含む。

分析値； C 70.78, H 9.67%

計算値 (C₅H₈O)； C 71.39, H 9.58%

a-2： リン酸を用いる脱水反応——側管付のフラスコに滴下ロー
トをつけ、これを空のまま260°Cに加熱したところへ、滴下ロートから23g
(0.23mol)のシス-1,2-ジメチロールシクロプロパンと0.25mlの80
%リン酸との混合物を滴下した。留去物を捕捉し、無水硫酸マグネシウムで
乾燥後蒸留した。bp 70~80°Cの留出物をv.p.c.にかけて純粋のIであ
ることを確認した。収率5%。

a-3： ジメチルスルホキシド (DMSO)を用いる脱水反応——16g
(0.16mol)のシス-1,2-ジメチロールシクロプロパンと150gのDMSO
を160~170°Cにて18時間加熱還流させた。のち常圧蒸留してDMSO
沸点以下の留分を捕捉し、これを石油エーテルで抽出し、無水硫酸マグネシ
ウムで乾燥した。これを分留してbp 60~106°Cの留分をv.p.c.にかけ
てIを確認した。収率2%。

a-4： Simmons-Smith 法——反応はノルカランの合成法⁽⁴⁾と全く
同一の条件で行なった。v.p.c.により収率は3~5%にしか達しないこと
を確認した。

b) 6,6-ジクロル-3-オキサビシクロ[3,1,0]ヘキサン (II) の合成

b-1： クロロホルムをカルベン源として——常法に従つて⁽⁵⁾クロロホ
ルムとカリウムt-ブチラートとを、2,5-ジヒドロフランのエーテル溶液
中で処理してジクロルカルベンを発生させ、付加反応を行なった。反応混合

物を稀リン酸水に投じてエーテル抽出し，抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち蒸留した。 $bp\ 80\sim 94^{\circ}C/64\text{mmHg}$ の留分をとり，これから分取ガスクロマトグラフを用いてⅡを単離した。単離収率 7%。

b-2: トリクロル酢酸メチルをカルベン源として——本反応はトリクロル酢酸エチルの場合⁽⁶⁾と同様の条件下で行なった。分取ガスクロマトグラフを用いてのⅡの単離収率は 37%であつた。 $bp\ 81\sim 85^{\circ}C/25\text{mmHg}$ 。

c) 6,6-ジフェニル-3-オキサビシクロ[3,1,0]ヘキサン(Ⅲ)の合成
ジフェニルジアゾメタンは常法に従つて合成した⁽⁷⁾。8 g (0.04 mol) のジフェニルジアゾメタンを 27 g (0.4 mol) の 2,5-ジヒドロフランに溶解し，こゝに触媒量の銅粉を加え，この混合物を 10 時間加熱還流させた。のち濾別して銅粉を除き，濾液から未反応のジヒドロフランを留去して残つた固体をリグロインより再結晶した。この結晶はピラゾリン誘導体である。 $mp\ 119.5\sim 121^{\circ}C$ 。収量 2.2 g (21%)。

分析値; C 77.12, H 6.21

計算値 (C₁₇H₁₆N₂O); C 77.25, H 6.10

このピラゾリンを溶融加熱すると急激に窒素ガスを放出してⅣを与えた。

$mp\ 86.5\sim 87.5^{\circ}C$ 。収量 1.8 g (92%)

分析値; C 86.40, H 6.82%

計算値 (C₁₇H₁₆O); C 86.72, H 6.83%

d) 3,4-(9,9-フルオレニリデン)テトラヒドロフラン(Ⅳ)の合成
フルオレノンのヒドラゾン 3 g より調整したジアゾフルオレン⁽⁸⁾を 5 g のジヒドロフランに溶解し，これに銅粉を加えて 3 日間還流下加熱した。銅粉を濾別して除き，濾液からジヒドロフランを留去して得られた固体をベンゼン次いでエーテルより再結晶してⅣを得た。収量 0.2 g (5%)。 $mp\ 169\sim 170.5^{\circ}C$ 。

分析値; C 87.42, H 5.95%

計算値 (C₁₇H₁₄O); C 87.15, H 6.02%

e) 2, 2, 4, 4-テトラメチル-3-オキサビシクロ〔3,1,0〕ヘキサン

(V) の合成

シス-1, 2-ジ (α , α -ジメチル) メチロールシクロプロパン (V') はシス-1, 2-シクロプロパンジカルボン酸ジメチルに沃化メチルマグネシウムを作用さす通常のグリニヤール合成法に従つて合成した。mp 85.5~87°C。収率 44%。

分析値; C 68.33, H 11.76%

計算値 (C₉H₁₈O₂) ; C 68.31, H 11.47%

11 g (0.07 mole) の V' と, 5 g (0.035 mole) の焼成し粉碎した重硫酸カリウムを蒸留フラスコ中で加熱した。留出物を捕捉し, 無水塩化カルシウムで乾燥し, 蒸留した。bp 91~91.5°C/164 mmHg。収量 7.5 g (77%)。

分析値; C 76.83, H 11.34%

計算値 (C₉H₁₆O) ; C 77.09, H 11.50%

f) 2, 2, 4, 4-テトラフェニル-3-オキサビシクロ〔3,1,0〕ヘキサン

(VI) の合成

24 g (0.15 mol) のブロムベンゼンと 3.7 g (0.15 mol) のマグネシウムより調整したグリニヤール試薬中に, 5.0 g (0.031 mol) のシス-1, 2-シクロプロパンジカルボン酸ジメチルの 10 ml エーテル溶液を滴下し, 激しく攪拌しつつ反応熱で還流させた。2 時間後に反応混合物を塩化アンモン飽和水溶液に投じて加水分解し, エーテル抽出し, エタノールより再結晶して, シス-1, 2-ジ (α , α -ジフェニル) メチロールシクロプロパン (VI') を得た。収量 7.5 g (61%)。mp 198~201°C。

分析値; C 86.20, H 6.64%

計算値 (C₂₉H₂₆O₂) ; C 85.68, H 6.45%

1 g の VI と 0.3 g の焼成重硫酸カリウムとを減圧下 130°C にて混合し, 溶融させた。5 分後窒素ガス下, 水分を除去してから冷却し, 粉碎して石油

エーテルで抽出した。抽出物を石油エーテルより再結晶させると2種類の結晶，すなわち白色塊状物と微粒状物，を得た。後者をピンセットでとり分けて再結晶し，0.2 g (21%) のⅥを得た。 mp 166~167°C。

分析値； C 89.60, H 6.69%

計算値 ($C_{29}H_{24}O$)； C 89.65, H 6.23%

前者の結晶は1,1,4-トリフェニル-4-ベンゾイルブテン-1である。収量0.75 g (76%)。 mp 129~131°C。このものは標品との混融テストで融点降下を示さなかった。

引用文献

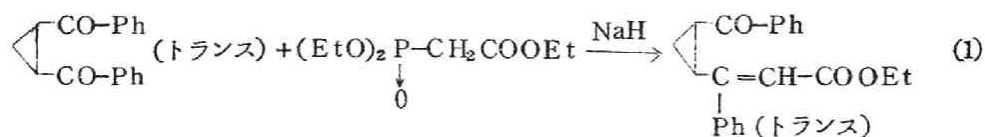
- (1) P. de Mayo, "Molecular Rearrangements" p 233, (1963), Interscience Publishers, N.Y..
- (2) R.A. Darby, R.E. Luty, J. Org. Chem., 22, 1353 (1957).
- (3) H.E. Simmons, R.D. Smith, J. Am. Chem. Soc., 81, 4256 (1959).
- (4) R.D. Smith, H.E. Simmons, "Organic Syntheses", 41, 72 (1961), John Wiley & Sons, Inc., N.Y..
- (5) W. von E. Doering, A.K. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 76, 6162 (1954).
- (6) J.C. Anderson, C.B. Reese, Chem. & Ind., 1963, 575.
- (7) L.I. Smith, K.L. Howard, "Organic Syntheses", Collective Volume III, 351 (1956), John Wiley & Sons, Inc., N.Y..
- (8) C.N. Nenitzescu, E. Solomonica, *ibid.*, Collective Volume II, 496 (1948), John Wiley & Sons, Inc., N.Y..

5 章 1,2-ジホルミルシクロプロパンの合成

5-1. 緒 論

1,2-ジビニルシクロプロパン型化合物が熱的に不安定であつて、容易にシクロヘプタジエン型化合物に熱転位することは良く知られた事実である。特にそのシス-型異性体は常温において転位が起こるために、未だ単離されていない⁽¹⁾。従つてこの種のジビニル化合物の合成には、極めて温和な条件において、ビニル基を導入することが必要であるが、対応するカルボニル化合物に Wittig 反応あるいは Wadsworth 反応を応用する方法は、この条件に一致していると思われる⁽²⁾。そこで我々は先ず 1,2-位置にカルボニル基を有するシクロプロパン誘導体の合成について検討を行なつた。

1,3-ジベンゾイルプロパンの環化による 1,2-ジベンゾイルシクロプロパンの合成に関しては既に Griffin らによつて⁽³⁾報告されており、トランス異性体を容易に合成することができる。著者はこのジベンゾイル誘導体に Wadsworth 反応を応用してモノオレフィンのみが生成することを見出したが、ジオレフィン は得られず、一旦単離したモノオレフィンにさらに Wadsworth 反応を試みても全くジオレフィン は生成しなかつた。



したがつて、ジベンゾイルシクロプロパンはジオレフィン合成の出発物質としては不適當である。そこで著者は 1,2-ジホルミルおよび 1,2-ジアセチル誘導体の合成について試みた。こゝでは 1,2-ジホルミルシクロプロパンの合成について述べる。

一般に脂肪族ビスアルデヒドの合成は比較的困難で、有効な方法が見出されていない。特にシクロプロパン環を有する場合には環開裂の可能性がある

ために、酸化的方法は適用困難である。また水素による還元においてもしばしば環の開裂することが認められている。一方原料合成の困難さから、出発物質に関しても種々の制約がある。そこでここではジカルボン酸を出発点とする合成法について検討した。用いた方法は Rosenmund 還元法⁽⁴⁾および水素化トリ-*t*-ブトキシリチウムアルミニウムによる還元法⁽⁵⁾の2種である。

5-2. 結果および考察

まず初めに、トランス-1,2-シクロプロパンジカルボン酸塩化物をパラジウム系触媒を用いて還元する Rosenmund 法について試みた。還元温度は70~100°Cで、生成したアルデヒドを2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンとして定量しながら反応を追跡した。生成アルデヒド量は100°C 45時間後で50%に達した。この際一方の置換基のみが還元されたモノホルミルモノカルボン酸(1)も、2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンとして単離することができた。し

(トランス) $\begin{array}{l} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{CHO} \end{array}$ (1)

かし遊離のジアルデヒドを単離することは極めて

困難であつた。おそらくこのジアルデヒドは遊離の状態ではかなり不安定なのであろう。Rosenmund 法は一般に触媒の調製に難点があり、必ずしも再現性は良くないことが知られており、また反応条件そのものもこの様な不安定なジアルデヒドの合成に最適とは考えられない。

一方 H. C. Brown らは⁽⁵⁾、水素化リチウムアルミニウムと *t*-ブタノールとから得られる水素化トリ-*t*-ブトキシリチウムアルミニウム ($\text{LiAl}(\text{t-BuO})_3\text{H}$) を還元剤として用いれば、酸塩化物から対応するアルデヒドを比較的容易に温和な条件下に合成しうることを報告している。またこの種の還元剤ではシクロプロパン環の開裂の可能性は無いものと思われる。よつてこの方法をジホルミルシクロプロパンの合成に適用した。得られた結果を表5-1に示した。

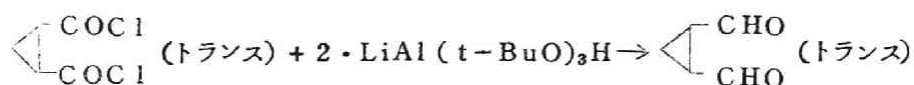
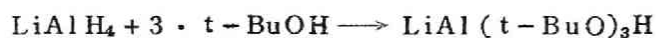
表 5-1

No.	溶 媒	還元剤/酸塩化物 (モル比)	反応温度/時間 (C/hr)	反応処理法	収 率 (%)	
					単離	2,4-Dとして定量
1	DGM ^{a)}	1	-70/3	冷 水 中	7.1	—
2	THF ^{b)}	1	-70/3	NH ₄ Cl 水溶液	6.4	—
3	THF	1	-70/3	当量の水	1.0	30.6
4	THF	1	-70/9	"	5.1	43.2
5	THF	2	-70/4	—	—	10
6	THF	2 ^{c)}	-70/4	—	—	—

a) ジエチレングリコールジメチルエーテル

b) テトラヒドロフラン

c) 還元剤中に酸塩化物を滴下



収率は主として2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン(2,4-D)として定量したが, ジアルデヒドの単離は困難で, 単離収率は極めて悪い。蒸留による溶媒との分離の困難なこと, あるいは水に対する親和性なども単離を困難にする理由と思われるが, さらにこのジアルデヒドは溶媒中でのみ安定であるとも考えられる。したがってさらにこれを用いて反応を行う際には単離することなく溶液として使用することが望ましいと思われる。本法では用いる溶媒としてはジメチルカルビトールが最適であると報告されているが, このような高価な溶媒を用いなくとも, 精製したTHFで十分であることが認められた。

5-3. 実験の部

a) 1,2-ジベンゾイルシクロプロパン

12.7 g (0.317 mol) のカセイソーダのメタノール溶液に, 1,3-ジベンゾイルプロパン 38.5 g (0.153 mol) を溶かし, この溶液中にヨウ素 38.5 g

(0.153 mol) のメタノール溶液を室温で滴下した。反応混合物を一夜放置後メタノールを留去し、残渣を良く水洗し、乾燥後リグロインから再結晶して、ほぼ純粋のトランス-1,2-ジベンゾイルシクロプロパンを得た。収量 22 g (58%), mp 99~101°C。

b) トランス-1,2-ジベンゾイルシクロプロパンのWadsworth反応
水素化ソーダ 1.2 g (0.025 mol) を 25 ml のジメトキシエタン中に懸濁させておき、ここにジエチルカルボエトキシメチルホスホネート 5.6 g (0.025 mol) を 10~15°C で滴下し、水素発生が終了するまで攪拌した。これを 25°C 以下に保ちながら、この中にトランス-1,2-ジベンゾイルシクロプロパン 3.13 g (0.0125 mol) の 30 ml ジメトキシエタン溶液を 1 時間で滴下し、さらに 50°C にて 2.5 時間攪拌した。反応終了後反応混合物を 400 ml の水中に注ぎ、エーテルで抽出して抽出相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧蒸留により 2.6 g の生成物を得た。収率 62.4%。 bp 174~180°/0.035 mmHg。2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンとして分析した。 mp 192.5~194°C。

分析値; C 64.53, H 5.07, N 11.67%

計算値 (C₂₇H₂₄N₄O₈) ; C 64.79, H 4.83, N 11.20%

c) トランス-1,2-ジホルミルシクロプロパンの合成

c-1: Rosenmund 法による還元——トランス-1,2-シクロプロパンジカルボン酸塩化物 22.5 g (0.135 mol), 5%パラジウム-硫酸バリウム 1 g, キノリン-S 0.1 g およびキシレン 200 ml の混合物を加熱、攪拌しながらこれに水素を通じた。反応温度は最初の 45 時間は 70°C に保つたが、2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンとして定量したアルデヒドへの還元率は僅か 7% であつたので、さらに 100°C で 40 時間加熱還元した。その時の還元率は約 50% であつた。この点において還元を中止し、触媒を濾別し、反応混合物を炭酸ソーダ水溶液で洗浄後、乾燥蒸留して bp 55~56°C/5 mmHg の留分 4 g を得た。この留分は数種の成分の混合物であつたが (

v.p.c. による), それ以上の分離は困難であつた。シアルデヒドは 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンとして精製し, 分析した。mp 214°C。

分析値; C 44.61, H 3.29, N 24.44%

計算値 (C₁₇H₁₄N₈O₈); C 44.54, H 3.08, N 24.45%

一方, mp 208~210°C のヒドラゾンが同時に少量単離された。

分析値; N 19.16%,

このものは [I] の 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン (計算値; N 19.04%) と一致する。

c-2: 水素化トリ-*t*-ブトキシリチウムアルミニウムによる還元——水素化リチウムアルミニウム 7.58 g (0.2 mol) の乾燥 THF 懸濁液 (150 ml) に, 乾燥した *t*-ブタノール 4.44 g (0.6 mol) を氷冷下 1 時間で加え, さらに室温で 1 時間攪拌した。生成した還元剤溶液中に少量の沈澱が認められたが, 濾過することなく次の反応に用いた。

シカルボン酸塩化物 16.7 g (0.1 mol) の 100 ml THF 溶液を, メタノール・ドライアイス浴で -70°C に冷却し, これに上記還元剤溶液を 1 時間滴下し, さらに同温度で 2 時間攪拌した。反応終了後 7 時間以上を費して反応混合物の温度を徐々に室温に戻した。この点において, 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンとして定量したアルデヒド収率は 43.2% であつた。反応混合物に水 10 ml と THF 100 ml の混合溶液を加え, 生成した沈澱を濾過, 沈澱をよく THF で洗浄液を濾過と合一し, 無水硫酸マグネシウムで乾燥後蒸留した。収量 0.5 g (5.1%)。bp 78.5~81°C/11.5 mmHg。

この留分はなお多少不純であつたが精製は困難であつた。

引用文献

- (1) P. de Mayo, "Molecular Rearrangements" 1, p237, (1963), John Wiley & Sons, Inc., N.Y..
- (2) A. Maercker, "Organic Reactions" 14, 270 (1965), John Wiley & Sons, Inc., N.Y..
- (3) G.W. Griffin, E.J. Oconnell, H.A. Hammond, J. Am. Chem. Soc., 85, 1001 (1963).
- (4) E. Mosettig, R. Mozingo, "Organic Reactions" 4, 362 (1948), John Wiley & Sons, Inc., N.Y..
- (5) H.C. Brown, B.C.S. Rao, J. Am. Chem. Soc., 80, 5377 (1958).

6章 トランス-1,2-ジ置換シクロプロパン 誘導体のNMRスペクトル

6-1 緒 論

置換シクロプロパン誘導体のプロトン NMR スペクトルに関しては、最近若干の報告が見られるようになったが、いずれもシクロプロパン誘導体の構造の解明に大きな寄与をなしている。⁽¹⁾

本研究では、若干のトランス-1,2-ジ置換シクロプロパン誘導体のNMRスペクトルにおける化学シフトおよびスピンスピン結合定数を求めてみた。Jackman によると⁽²⁾、トランス-1,2-ジブromoシクロプロパンにおけるシスおよびトランス結合定数は等しいという。しかし Gutowsky⁽³⁾は、 A_2B_2 スピン系において、各 AB 結合定数ペアが全く等しいということはありませんを示している。しかし本研究では、得られたスペクトルについてはまず最初に2つの J_{AB} 結合定数は等しいと仮定することから出発して解析を行った。その結果は計算により得たスペクトルとほぼ一致した。しかし詳細にスペクトルを検討すると、シスおよびトランスの結合定数は等しくないことが判明した。トランス-1,2-ジベンゾイルシクロプロパンのNMR スペクトルは $AA'XX'$ 系として解析した。他のスペクトルは全て $AA'BB'$ 系として解析した。

6-2 結果および考察

11種類のトランス-1,2-ジ置換シクロプロパン類について得たNMRデータを表6-1(化学シフト)、表6-2(結合定数)に示した。(60 Mc)。後者の場合いずれもシス結合定数の方がトランス結合定数よりも

大なる値をとると仮定して求めた。

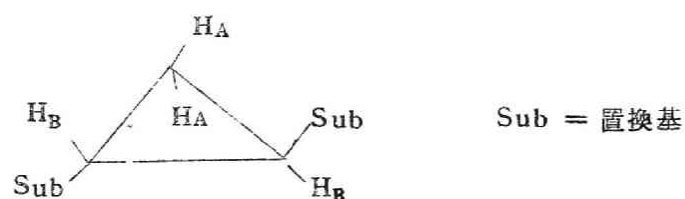


表 6 - 1 TMS 内部基準に対する化学シフト

置 換 基	溶 媒	化学シフト (c.p.s.)	
		H _A	H _B
-COCl	CCl ₄	109.26	170.09
-COC ₆ H ₅	"	98.73	195.31
-COOCH ₃	"	79.71	121.80
-COOCH ₃	CF ₃ COOH	99.70	143.27
-COOH	"	105.24	144.80
-CONH ₂	"	107.61	151.13
-CONHCOOCH ₃	"	106.03	163.00
-CN	CHCl ₃	95.27	123.63
-CH ₂ OH	"	23.99	56.72
-CH ₂ J	CCl ₄	47.56	72.07
-NHCOOC ₂ H ₅	"	56.93	152.07

表 6 - 2 結合定数

置 換 基	溶 媒	結合定数 J _{AB} (c.p.s.)	
		J _{cis}	J _{trans}
-COC ₆ H ₅	CCl ₄	8.7	5.3
-COOCH ₃	"	8.8	6.6
-COCl	"	9.1	5.9
-CN	CHCl ₃	10.2	5.5

図 6 - 1

トランス-1,2-シクロプロパンジカルボン ジメチルエステル の N.M.R.
スペクトル図 (T.M.S. 内部基準, 60Mc, CCl₄ 中)

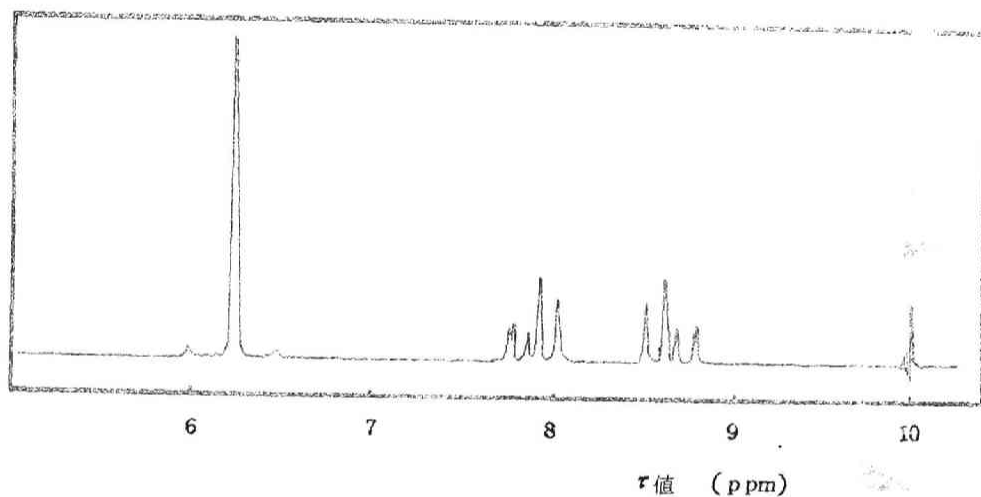
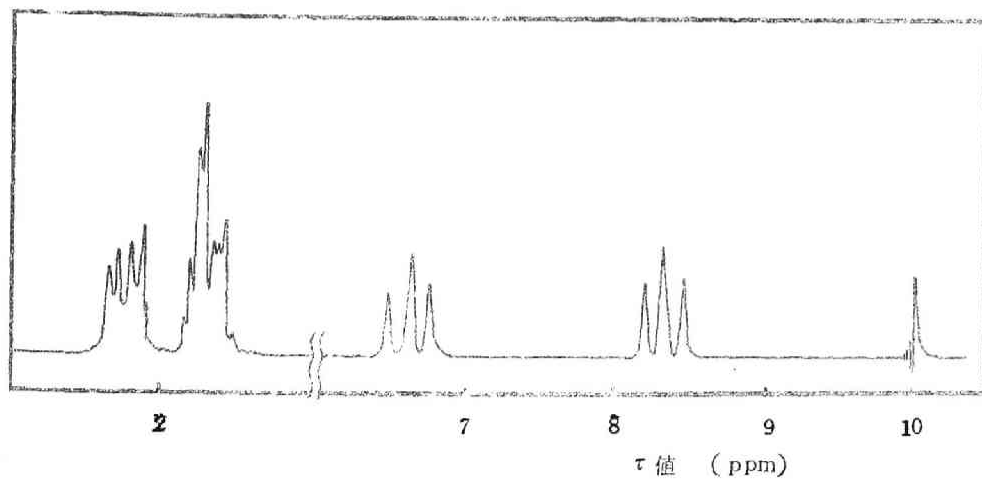


図 6 - 2

トランス-1,2-ジベンゾイルシクロプロパン の N.M.R. スペクトル図
(T.M.S. 内部基準, 60Mc, CCl₄ 中)



ジベンゾイルシクロプロパンの gem. 水素の結合定数 J_{AA} と vicinal 水素の結合定数 J_{BB} は次の値を与える。

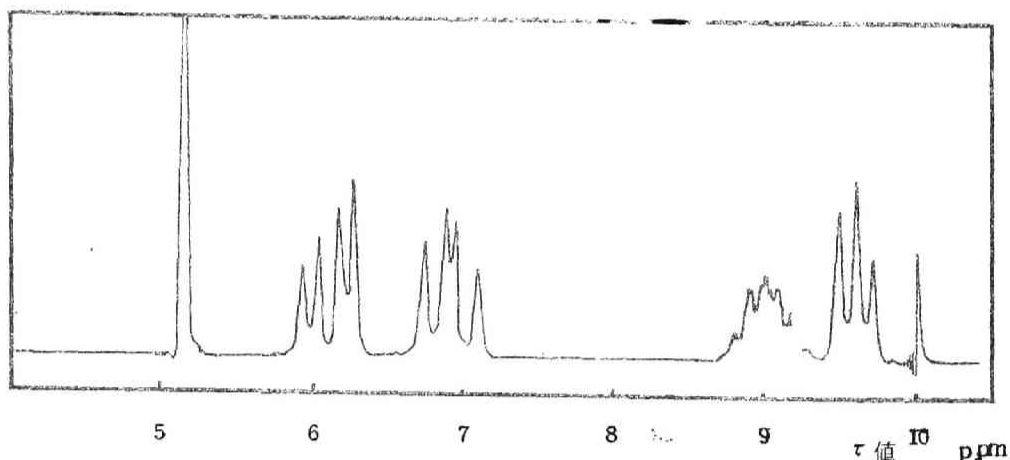
$$J_{AA} = -4.0 \text{ c.p.s.} \quad J_{BB} = 4.5 \text{ c.p.s.}$$

ジベンゾイルシクロプロパンについて計算を行つた場合，gem. 水素の結合定数 J_{AA} を正の値にとると，計算で得られたスペクトルは測定スペクトルとは一致しない。

図 6 - 3

トランス-1,2-ビスメチロールシクロプロパンの N.M.R. スペクトル図

(T.M.S 内部基準，60Mc，CHCl₃ 中)

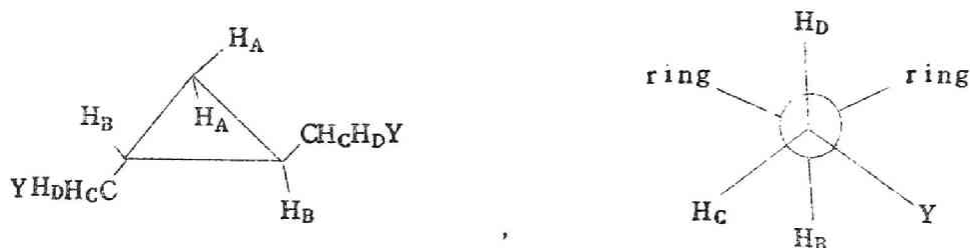


トランス-1,2-ジメチロールシクロプロパンおよびトランス-1,2-ビスヨードメチルシクロプロパンの N.M.R. スペクトルから，両者においてその置換基の自由回転が妨げられていることが認められた。(図 6 - 3)。
もしこれらの置換基の回転が十分に速いならば，各置換基 ($-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{I}$) の 2 つの水素は等価になるべきだから，そのスペクトルは A_2X (X は環上水

素)型を示すはずである(図6-4参照)。

しかしながら、観察されたスペクトルは、ABX型スペクトルとして最も適切に説明されるから、このABX型は、2つのメチレン水素が非等価になるような、自由廻転を妨げられた立体配座(図6-4, 右)をとることによって生じるものと考えられる。

図6-4



1,2-ジメチロールシクロプロパンのスペクトルを解析して、3種の結合定数を得た。

$J_{CD} = 11.6 \text{ c.p.s.}$, $J_{BD} = 9.7 \text{ c.p.s.}$, $J_{BC} = 4.9 \text{ c.p.s.}$
いずれもJトランスの方がJシスよりも大であると仮定して求めた。

6-3 実験の部

a) N.M.R. スペクトル測定は日本電子“3H-60”60Mcを用いて行つた。

b) トランス-1,2-ジ置換シクロプロパンの合成は次のようにして行つた。

ジカルボン酸塩化物は、対応するカルボン酸を塩化チオニルと処理して合成⁽⁴⁾。(2-2-2参照)。ジベンゾイルシクロプロパンはGriffinらの方法⁽⁵⁾に従つて合成(5章参照)。ジカルボン酸ジメチルエステルは、対応する酸塩化物とナトリウムメチラートの反応で合成。ジカルボン

酸は、対応する酸塩化物の加水分解で合成。ジカルボン酸アミドは酸塩化物とアンモニア水との反応で合成。ジカルボニトリルは、対応する酸アミドを5 酸化リンで脱水して合成⁽⁶⁾。ジメチロールシクロプロパンは対応する酸塩化物を水素化リチウムアルミニウムにより還元して合成（2-4-2 参照）。ビスヨードメチルシクロプロパンはVogel らの方法⁽⁷⁾に従って合成。ジウレタンはジイソシアナートとエタノールの反応で合成。ジアシルウレタンはジアシルイソシアナートとメタノールの反応で合成した。

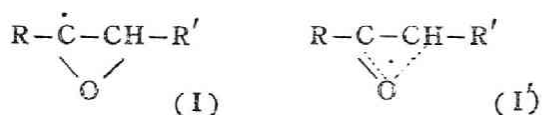
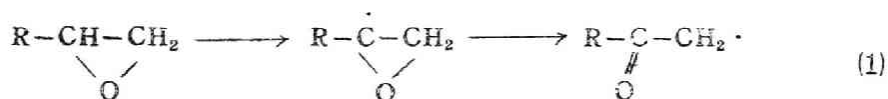
引用文献

- (1) D.J.Patel, M.E.H.Howden, J.D.Roberts, J.Am. Chem. Soc., 85, 3218 (1963).
J.D.Graham, M.T.Rogers, J.Am. Chem. Soc., 84, 2249 (1962).
K.B.Wiberg, B.J.Nist, J.Am. Chem. Soc., 85, 2788 (1963)
- (2) L.N.Jackman, "Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry" p.127. 東京化学同人 (1962).
- (3) D.M.Grant, H.S.Gutowsky, J.Chem. Phys., 34, 699 (1961).
- (4) 庄野, 小田, 奥, 工化誌 65, 16 (1962).
- (5) G.W.Griffin, E.J.O'Connell, H.A.Hammond, J.Am. Chem. Soc., 85, 1001 (1963).
- (6) T.Shono, T.Morikawa, R.Okayama, R.Oda, Makromol. Chem., 81, 142 (1965).
- (7) E.Vogel, K.H.Otto, K.Gajek, Ann., 644, 172 (1961).

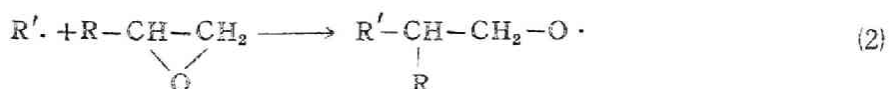
7章 エポキシ化合物のラジカルの開環反応

7-1 序

環状エーテル型化合物の液相でのラジカル反応⁽¹⁾において、エーテル酸素に対して α -位置に水素を持つ時、水素引抜きが主として起こり、 α -エーテルラジカルを生じることが知られており、直鎖状脂肪族エーテルでも同様のことが認められている。ここに生じた α -エーテルラジカルは連鎖移動、開裂 (fragmentation) あるいは2量化の反応を行う。環状エーテルラジカルでの開裂は、開環による α -ケトアルキルラジカルへの転位を意味し、直鎖エーテルラジカルでのアルキルラジカルとカルボニル化合物への分裂に相对应する。最小環であるエポキシドではエポキシラジカル (I) は I' で示されるような共鳴安定化の寄与でかなり容易に生成するよう⁽²⁾、このものはさらに高温ではアシルメチル型ラジカルに転位する。[(1)式参照]



4～6員環でも同様の挙動を示すが、3員環の場合はさらにつぎの如きラジカル付加に基づく生成物を単離している。



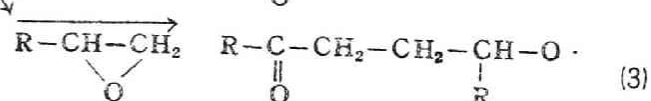
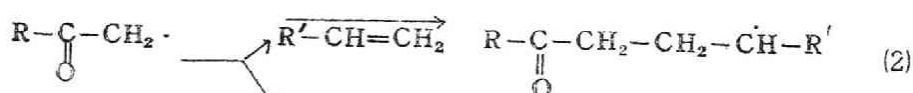
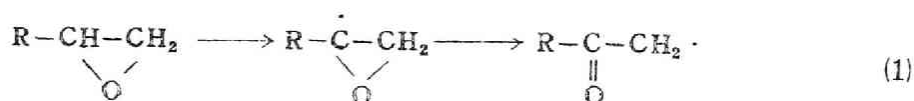
これはエポキシドのラジカル重合とも関連する問題であるが、この反応につ

いての詳細な検討はなんらなされて居らない。以下7-2, 7-3においていくつかのエポキシドに対するラジカル付加開環の難易と連鎖成長の問題を論ずることとする。

7-2 過酸化物開始剤によるエポキシドの重合反応

7-2-1. 緒 論

エポキシドのラジカル反応の型は既に序7-1で述べたごとく、次の2つに大別される。1,環上水素の引抜き反応。2,環上へのラジカル攻撃による付加開環反応。Gritter およびWallace ら^(4a)は1961年に プロピレンオキシドの液相ラジカル反応を1-オクテン存在下過酸化ジ-tert-ブチル (DTBP) を開始剤として用いて行い、5-オキシ-2-ヘキサノンと2-ウンデカノンを主生成物として得た。その反応経路を一般式に示すと(1), (2), (3)式のようになる。



この結果は大いに著者の興味を引いた。すなわち若し(3)式の反応が連鎖停止せずに連続的に起こるならば(アルコキシラジカルを中間体とする連鎖反応), 両末端にアシル基と水酸基を持つポリエーテルの生成が期待できる。現に上記の研究では蒸留残渣に僅少なながらテロマーらしきものを認めているが, これに関する具体的なデータは記されていない。Conant および Peterson

(5) またシクロヘキセンオキシドを過酸化ベンゾイル (BPO) を用いて重合させた場合、かなりの過酷な条件ではじめて粘稠なポリマーを得たと報告しているが、この結果に関しては BPO の分解で生じる安息香酸によるカチオン重合の可能性を無視しており、信頼性に乏しい。また Hopff および Zahner⁽⁶⁾ は スチレンオキシドに過酸化物や脂肪族アゾ化合物による重合を試みたが不成功だったと報告している。しかしエチレンオキシドとパーフルオロオレフィンとのラジカル共重合では、かなりの重合度を持つ 1 : 1 共重合体が得られている。

7-2-2. 結果および考察

A. スチレンオキシド (SO) の過酸化ジ-tert-ブチル (DTBP) による重合。

SO と DTBP とを窒素ガス下 140°C で加熱し、その反応生成物、主として高分子量の蒸留不可能の物質について検討した。得られた結果を表 7-1 に示した。単離確認された唯一の低分子生成物（ただし DTBP の自己分解物は除く）はアセトフェノンである。このことは反応中間体としてフェニルラジカルが生成したことを示す (1) 式参照)。蒸留可能物をすべて除去して得られた残留物は、分別沈澱法により 2 部分、すなわちエタノール不溶分と、エタノール可溶分中のリグロイン不溶分とに分けた。両者の赤外スペクトルはほとんど同一であつたので主として前者について詳細に検討した。一方空実験として SO を単独加熱、あるいは tert-ブタノール、アセトンと共に加熱して、いずれの場合もアセトフェノンや重合物を全く与えないことを確認した。

エタノール不溶分は脂肪族アルコールや炭化水素には不溶であるが、他の有機溶媒には可溶である。これは溶融して糸に引くことはできるが脆い。元素分析値は $(SO)_n$ としての計算値にかなり良く一致する。また分子量を氷点降下法で求めると 1500~2000 であつた。よつて適度の重合度を持つたポリマーと思われる。このポリマー中の残留エポキシ価を塩酸-ジオキサ

表 7-1 SO の DTBP による重合

	SO _g	DTBP _g	温度(時間) °C, (hr)	回収 SO %	アセト エノ % ^{a)}	ポリマ- % (%) ^{b)}	エタノール不溶分				OH _基 ^{d)} 1分子当り	CO _基 ^{g)}
	(mole)	(mole)					g	mp °C	MWC)	[η]		
1	6.0 (0.5)	7.3 (0.05)	120~130 (10)	95		3.5 (5.8)	0.5	100~105				
2	9.0 (0.75)	14.5 (0.1)	130~135 (7)	90	8.8	5.8 (6.5)	1.5	135~140	1300			
3	6.0 (0.5)	29 (0.2)	140~145 (6)	75	5.0	12.5 (21)	9.0	160~165	2000	0.07	1.8 ^{e)} (2.0) ^{f)}	1.5
4	24.0 (2)	29 (0.2)	135~143 (5)	90		23 (9.6)	6.5	145~155	1800	0.05	2.0 ^{e)} (2.0) ^{f)}	1.6

a) DTBP 基準, 2.4-D として定量

b) SO 基準, エタノール不溶分+リグロイン不溶分

c) ベンゼン中氷点降下法による

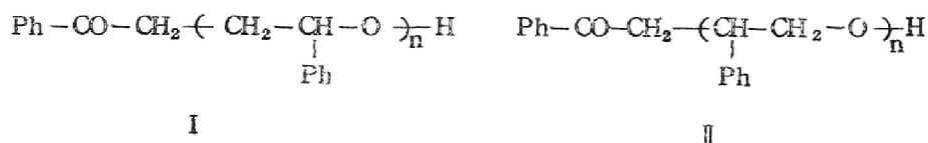
d) ベンゼン中 25°C

e) 無水酢酸法

f) フェニルイソシアナート法

g) 2.4-D 法

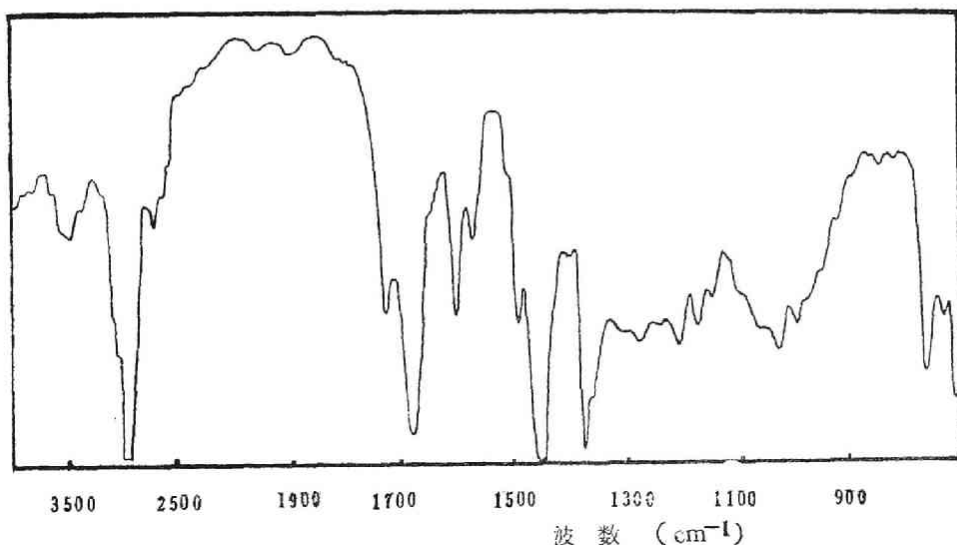
ン法で求めたが 0 であった。赤外スペクトル (図 7-1) は 3500 (水酸基), 1720 と 1680 (カルボニル基), 1030 ~ 1100 (エーテル結合)_{cm⁻¹} に特性吸収を示している。以上のデータから判断すれば, このポリマーは(3)式からその生成が予測される I と II の混合物またはそのいずれかであると推定される。



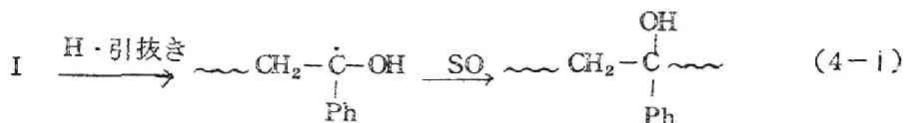
しかしながら次に述べる事実により, このポリマーの実際の構造は, I, II よりもいくらか修正された型をもっていると考えられる。

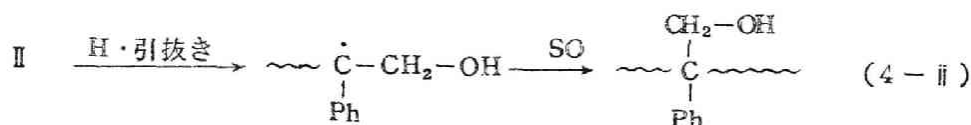
図 7-1

スチレンオキシドのポリマー (DTBP 使用) の赤外スペクトル図
(Nujol)



まず最初に、ポリマー分子（平均分子量 1500~2000）1 個当りの水酸基の数を無水酢酸法およびフェニルイソシアナート法の両方法で求めたところ 1.8 ~ 2.0 の値を得た。この結果より推定すれば、初期生成ポリマーが一たん水酸基を 1 つ持った型 (I or II) で連鎖停止したあと、さらに他のラジカルにより水酸基の α -位あるいはベンジル位で水素引ぬきが起こり、その結果生じたポリマーラジカルが SO を攻撃して重合が再開されるから、ポリマー 1 分子当り 1 個以上の水酸基を持つことになる (4-i, 4-II 式)。こゝでアルコールの α 位およびベンジル水素が容易に引抜かれやすいことはラジカル反応ではすでに良く知られている事柄である。

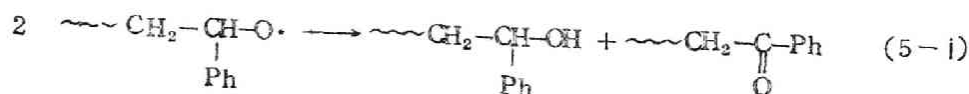


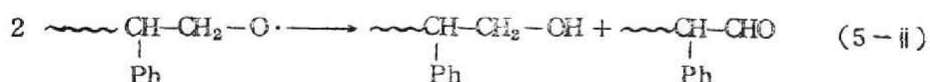


生成ポリマー中に明確に水酸基が存在する事実はまた、連鎖成長段階ではラジカル攻撃はエポキシドの環炭素に起つている事を示す。若し環炭素に起こるならば水酸基生成の可能性は薄い。この攻撃の型はエポキシドのカチオン重合の型とは逆である。このラジカル開環重合の機構に関連したものとして、エチレンオキシドとパーフルオロプロパンを光照射下あるいはラジカル開始剤を用いて共重合させると、両成分が1ヶ置きに入つた共重合体を与えることが知られており、⁽⁷⁾その生成段階は $\text{C}\cdot \rightarrow \text{O}\cdot \rightarrow \text{C}\cdot \rightarrow \text{O}\cdot$ の順に進むと予想される。さらにトリフルオロニトロソメタンとパーフルオロオレフィンとの共重合反応でも同じく $\text{C}\cdot \rightarrow \text{O}\cdot \rightarrow \text{C}\cdot \rightarrow \text{O}\cdot$ の中間体を經由する生成段階を持つており、1:1の共重合体を与えている。⁽⁸⁾

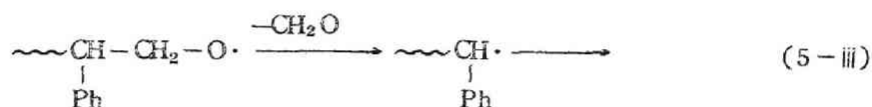
ところでエポキシ環の2ヶの炭素のいずれにラジカル付加が起こるかという点に関しては、既述のごとく、プロピレンオキシドでは第2アルコールが生成しており(3式)、末端の第1炭素上に付加が起つたことを示している。しかしながら第2炭素上への付加は立体的には不利とは云えエネルギー的には有利と思われるから無視することはできないだろう。

次に2,4-ジニトロフェニルヒドラジン法で定量したポリマー分子1個当りのカルボニル基の数は1.5~1.6で、予想以上に多い。本法で処理することによりポリマー中の2種のカルボニル吸収(赤外)は完全に消えた。この2種のカルボニルのうち 1680 cm^{-1} のものは明らかにフェナシル基であり、他方のもの(1720 cm^{-1})はアルコキシラジカルの不均斉化反応で生成したものと考えられる。(5-i, 5-II式)。後者の場合は、アルデヒド末端基は更に反応を受けるだろう。

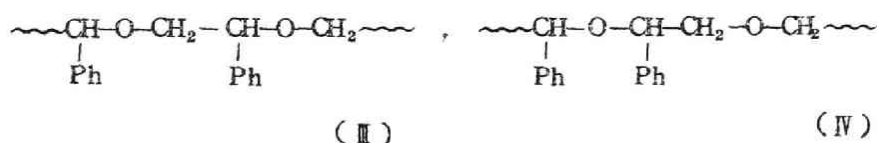




後者のカルボニル吸収が存在するということはまた、ラジカル付加が、エポキシドの第2炭素上にも生じていることを示す。更に第1アルコキシラジカルの反応のうち、良く知られた脱ホルムアルデヒドの可能性(5-iii式)については、こゝでは特に確認しなかつた。



次に $1030 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ の吸収帯はエーテル結合に対応するが、その吸収強度は特に強くはないが中広く、2つのピークより成っている。恐らくこの吸収帯は2種の結合様式のエーテル結合(ⅢとⅣ)に基づくもので、後者は生長段階においてラジカルの攻撃が他の環炭素に起こる不規則な結合様式を持ったものである。



B. フェニルグリシジルエーテル (PGE) の DTBP による重合。

得られた結果を表7-2に示した。本反応ではSOの場合のアセトフェノンに対応するα-フェノキシアセトン ($\text{PhO}-\text{CH}_2\text{COCH}_3$) の生成は確認出来なかつた。PGE から得られたポリマーはエタノール可溶であつたが、イソブタノールを用いて分別沈澱ができたので、イソブタノール不溶分について検討した。元素分析値は $(\text{PGE})_n$ の計算値とほぼ一致した。平均分子量としては氷点降下法により1200の値を得た。赤外スペクトルでは、3500, 1720, $1030 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ にいずれも強い吸収を示した。同時に、水酸基とカルボニル基の定量を行つたところ(SOの場合と同じ方法で)、ポリ

表 7-2 PGE の DTBP による重合

PGE g. (mole)	DTBP g. (mole)	°C (hr)	回収 PGE	ポリマー g. (%) ^{h)}	イソブタノール不溶分				
					g. mp	°C	MW ^{c)}	OH基, ^{e)}	CO基
194 (1.30)	19 (0.13)	145~155 (4)	93	15 (7.7)	3	105~110	1200	1.8	1.8

c), e) は表 7-1 と同じ,

h) PGE 基準

マー分子 1 個当り両者とも 1.8 の値を得た。この値は SO からのポリマーと同様、ポリマー構造がかなり不規則であることを示すものである。

ところで SO と PGE の重合能力は、両者のラジカル的開環性に関連があると思われる。まず連鎖開始剤としてのアシルメチル型ラジカルの濃度は、フェナシルラジカルの方がフェノキシアセトニルラジカルよりも大になると思われる。事実 Wallace 及び Gritter⁽²⁾ は、SO と PO の水素引抜かれ易さは前者の方が 10 倍も速く、更にエポキシラジカルが転位したアシルメチル型ラジカルの 1-オクテンへの付加でも、SO の方が PO よりもずっと好収率で付加物を与えることを報告している。従つて若し SO と PGE の開環性（ラジカル付加に対する）が同程度とすれば、SO からのポリマーは PGE からのポリマーよりも低重合度であり、かつ収率は大である筈である。しかしながら実際に得られた SO からのポリマーの重合度は PGE のそれよりも約 2 倍の値（脚注 * 参照）であり、収率はやゝ大という程度であつた。これだけの結果から決定的な結論を得ることはできないが、エポキシドのラジカル重合性とその付加開環性の難易によつて大きく影響をうけていることは明らかである。

C. SO の過酸化ベンゾイル (BPO) による重合。

- * 水酸基およびカルボニル基数を考慮して平均重合度を求めると、SO のポリマーは約 6~7、PGE では約 3 となる。

まず初めに、SOの安息香酸によるカチオン重合の可能性について空実験を行った。その結果、ポリエーテルは全く得られず、その代りに安息香酸とSOとの1:1及び1:2 (BA:SO)付加物が得られた。(実験の部cおよび表7-4参照)。そして重合物とおぼしきものは何も得られなかった。

表7-3 SOのBPOによる重合

SO _g (mole)	BPO _g (mole)	温度(時間) °C (hr)	回収SO %	アセトフェノン % ⁱ⁾	ポリマー _g (%) ^{j)}	エタノール不溶分 % mp °C. MW OH ₁₅ CO ₁₅
180 (1.5)	36.5 (0.15)	80~81 (5.5)	69	13	38 (21)	4.6 115~120 1300 1.0 0.85

i) BPO基準, 2.4-D法による。

j) SO基準

表7-4 SOと安息香酸の反応

SO _g . (mole)	BA _g . (mole)	温度(時間) °C (hr)	生 成 物 _g . 1:1付加物 ^{k)} 2:1付加物 ^{l)}	残 渣 ^{m)}
30 (0.25)	6.1 (0.05)	80~81 (4.5)	7.5	6.0 trace
30 (0.25)	1.2 (0.01)	80~81 (4.5)	0.9	0.7 trace

k) 分析値 ; C 74.41, H 6.04 %.

計算値 (C₁₅H₁₄O₃) ; C 74.36, H 5.83 %.

l) 分析値 ; C 76.20, H 6.29 %.

計算値 (C₂₃H₂₂O₄) ; C 76.22, H 6.12 %.

m) エタノールおよびリグロインに易溶。

このことよりSOとBPOとの反応で得られるポリマーは明らかにラジカル機構により生成したものである。得られた結果を表7-3に示した。生成ポ

リマーのうちエタノール不溶分について検討した。元素分析値はほぼ一致し、平均分子量は1300であり、この値はSOとDTBPとから得られたポリマーの水酸基1個当りの分子量に近く妥当な値である。赤外スペクトルは3500, 1720と1680, 1030~1100 cm^{-1} に特性吸収を示した。ところでこの重合反応では、開始ラジカルとしてBPOからのベンゾイルオキシラジカルと、SOからのフェナシルラジカルの2種の存在が考えられる。事実ポリマーをカセイソーダの水-ジオキサン溶液で加水分解すると1720 cm^{-1} のカルボニル吸収が消え、水酸基の吸収が増大することが認められた。また元のポリマーの水酸基とケトン基を定量すると、ポリマー1分子当り、それぞれ1.0と0.75の値を得た。これらの結果よりベンゾイルオキシラジカルとフェナシルラジカルの両種共、重合の開始ラジカルとしての役割を果しており、またポリマーの構造はかなり正常なポリエーテル構造を持っていることが推察された。この結果はDTBPによる重合とは対照的であり、重合が比較的低温(80°C)で行われ、中間体アルコキシラジカルの複雑な分解反応が抑制されたことに基くと思われる。

D. SOと α,α' -アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)との反応。

SOをAIBNを用いて重合させようとする試みは失敗した。本反応では用いたSOは完全に回収され、AIBNからはほとんど定量的にテトラメチルサクシノニトリルが生成した。そしてアセトフェノンや重合物残渣も全く認められなかつた。このことは明らかにAIBNの分解で生じた2-シアノイソプロピルラジカルの水素引抜き能力が極めて乏しく、SO中では“かご(Cage)”効果により二量化してしまつたためと思われる。

以上の結果より次のように結論されよう。過酸化物開始によるエポキシドの重合で高分子量のポリエーテルを得ることは、事実上不可能であり、それは次の理由に基づく。連鎖成長段階においてエポキシ開環が、環上の α -水素引抜きおよび引続いてのアシルメチル型ラジカルへの転位反応に比較して、エネルギー的にやゝ不利なこと。さらに連鎖中間体としてのアルコキシラジ

カルが特に高温において容易に水素引抜きや不均斉化反応を行い、その結果ポリマー連鎖の短小化、分枝を起すことがあげられる。

7-2-3. 実験の部

a) SO の DTBP による重合

精製窒素ガス置換した4ツ口フラスコ中で、240 g (2.0 mol) の SO と 29 g (0.2 mol) の DTBP とを混合し、ゆるやかに窒素ガスを通じつゝ徐々に加熱し、135~143°C にて5時間反応させた。反応の途中より低沸点生成物が還流を始めた。反応後蒸留可能物 (~230°C/2 mm Hg) を留去すると樹脂状蒸留残渣 23 g が得られた。これをベンゼンに溶かし、エタノール中に注いで沈澱させ、濾別乾燥してエタノール不溶分 6.5 g を得た。濾液のエタノール溶液を減圧下濃縮乾燥して再びベンゼンに溶かし、今度はリグロイン中に注いでリグロイン不溶分を得た。エタノール不溶分の分析値：C 81.65, H 6.71%, 計算値 ($(C_8H_8O)_n$) : C 79.97, H 6.56%。

b) 水酸基およびカルボニル基の定量

ポリマー中に含まれる水酸基およびカルボニル基の定量は次の方法に従った。ただし定量操作を受けるポリマーは、化学処理の前後において樹脂状になるため、十分に粉碎して用いることにより再現性あるデータを得ることができた。

b-1: 無水酢酸法⁽¹⁰⁾——無水酢酸 1 mol とピリジン 3 mol の混合試薬を調製し、そのうち一定量をピペットで秤りとり、1 g のポリマー試料を溶解せしめて75°C にて2時間加温した。のち未反応無水酢酸を定量するために水を加えるとポリマーが再沈澱してきたので良く粉碎し、十分に水洗し、濾過して濾液を合一し、常法に従って滴定した。

b-2: フェニルイソシアナート法——ポリマー 0.5 g を 7 ml のベンゼンに溶解し、これにフェニルイソシアナート 0.3 g とピリジン 0.2 g とを加えて80°C にて2時間加熱した。反応後低沸点成分を留去し、残渣をベンゼ

ンで数回抽出し、抽出液を濃縮したのちエタノール中に投じてポリマーを再沈澱させた。得られたポリマーの元素分析値 (N%) より水酸基数を算出した。

b-3: 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (2,4-D) 法⁽¹⁾ 2,4-D 0.4 g を 15 ml のジオキサンと 1 g の濃塩酸の混合液に溶解し、これにポリマー 0.5 g を加えて溶解し、1 時間加熱還流させた。(ジオキサンの代りにテトラヒドロフランを用いた場合は 2 時間加熱)。反応後減圧下濃縮乾燥し、残渣をベンゼンで十分に抽出してから抽出液を稀塩酸水で数回洗浄し、次に濃縮固化させてから良く粉碎し、エタノール-稀塩酸で十分に洗浄し、再びベンゼンに溶解してエタノール稀塩酸に投じて再沈澱させた。得られたポリマーの含窒素量よりヒドラゾンとしてのカルボニル基数を算出した。

c) PGE の DTBP による重合

重合操作法および官能基定量法は、SO の場合 (a) と同様に行ったので詳しい説明は省略する。得られたポリマーは着色した極めて粘稠な油状物であり、このものをベンゼンに溶解しイソブタノールに落して再沈澱精製してイソブタノール不溶分を得た。

分析値 ; C 72.72 , H 5.89 %

計算値 ($(C_9H_{10}O_2)_n$) ; C 71.98 , H 6.71 %

d) SO の BPO による重合

精製窒素ガスで十分に置換されたフラスコ中に 180 g (1.5 mol) の SO を入れ、これに BPO 36.5 g (0.15 mol) を加えて攪拌しつつ 80~82°C にて 5.5 時間加熱した。冷却したのち反応混合物をエーテルで希釈し、稀炭酸ソーダ水、稀チオ硫酸ソーダ水、冷水の順にそれぞれ 4 回ずつ洗浄し、無水塩化カルシウムで乾燥した。エーテルを除去し、さらに 230°C/2 mm Hg 迄の全ての蒸留可能な留分を除去して 38 g の樹脂状ポリマー残渣を得た。これをエーテルに溶解し、エタノールに落して再沈澱させ、エタノール不溶分を得た。

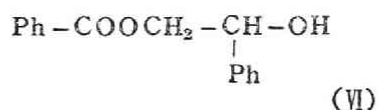
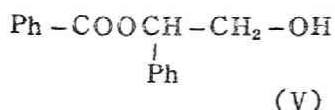
分析値 ; C 81.34 , H 6.14 %

計算値 C (C₈H₈O)_n , C 79.97 , H 6.71 %

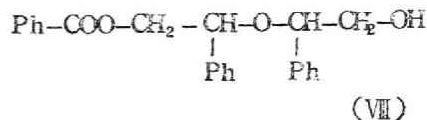
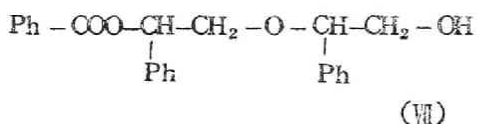
官能基定量法は a) の場合と同様に行つた。

e) SO と BA との反応

SO の BPO による重合反応の空実験として、SO と BA とを全く同一条件下に加熱した。その結果ポリマーは全く得られず、代りに次の結果を得た。蒸留により、かなりの量の 1 : 1 および 2 : 1 付加物 (SO : BA) をそれぞれ、bp 167~172 °C / 2.5 mm Hg, 220~225 °C / 3 mm Hg の沸点で得、蒸留残渣は極めてわずかであり、エタノール、リグロインに易溶であつた。その結果を表 7-4 に示した。1 : 1 付加物は V.P.C. により、また再結晶による分別で 2 種の構造異性体の混合物 (V と VI) であることが示され、VI は標品を別途合成して確認した。V + VI の混合物は液体であり、これを長時間加熱することにより結晶化してほとんどが VI (mp 62 °C) になることから、V は VI に容易に転位するものと思われるから (対応するアセテートでのこの種の転位は既知である⁽¹²⁾)、V と VI の組成比を定量することは無意味であると思われ行わなかつた。



2 : 1 付加物は V.P.C. により 2 成分より成る約 2 : 1 の混合物であり、分析値がこれに一致したことから 2 種の構造異性体の混合物であろう。それぞれの構造は考えられる 4 種類のうち、エポキシドの開環配向性を考えると、VII と VIII が有力である。



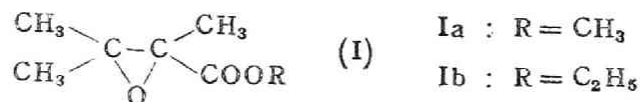
f) SOのAIBNによる重合の試み

窒素ガス置換下、120g (1.0mol) のSOに16.5g (0.1mol) のAIBNを79~80°Cにて1時間で加え、更に80°Cにて2時間、90°Cにて2時間加熱した。反応後、反応混合物を蒸留するとSOが完全に回収され、次いでほぼ定量的にテトラメチルサクシノニトリルが留出して来た。そして僅少の蒸留残渣はポリ(α-メチルアクリロニトリル)であることを確認した。

7-3 アセトニル型ラジカルによるグリシッド酸エステルの開環反応

7-3-1. 緒 論

既に序論で述べたように、環上に水素を持つエポキシドのラジカル反応では環上水素引き抜き反応が優勢に起るために、環炭素へのラジカル攻撃による開環反応が劣勢となり、またたとえ付加開環が起つても、エーテル酸素のα-位水素の引きぬきによる副反応が複雑さを増し、生成物確認を困難にする傾向が強かった。従つて、ラジカル付加開環反応の検討のためには、環上水素を持たぬエポキシドを用い、α-水素引き抜き反応を抑制するのが望ましいと考えられる。そこで合成の容易な点、さらにまた炭素-炭素二重結合へのラジカル付加で、二重結合上の共役性基が付加の配向に影響を与えることが認められていることなども考慮に入れて、トリメチルグリシッド酸エステル(Ia, Ib)を用いて研究を行つた。過酸化物開始剤としては過酸化ジ-tert-ブチル(DTBP)を用いた。



7-3-2 実験結果

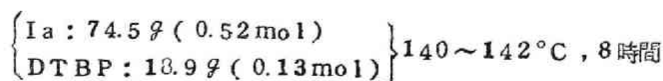
Ia および Ib と過酸化ジ-*t*-ブチル (DTBP) との反応は、エポキシエステルを溶媒兼用で過剰に用い (過酸化物 1 mol に対し 4 mol) 両者の混合物を 140~142 °C で 8 時間加熱し、その後反応生成物中から蒸留で単離可能な生成物を分ちとり、それらの構造決定と確認を行なった。DTBP は分解温度が適当でしかも分解生成物にとくにイオン反応を有利にするものがなく、開始剤として好都合であるが、他の中性開始剤アゾビスイソブチロニトリルは水素引抜能が弱く、不適当である⁽¹³⁾ ことを著者は前に実験的に立証済みである。なお空実験として、Ia あるいは Ib を DTBP の分解生成物であるアセトン、*t*-ブタノールと同一条件下で加熱したが、何ら反応生成物は得られなかった。

Ia および Ib と DTBP の反応で得られた生成物を、それぞれ表 7-5 表 7-6 にまとめて示した。

低沸点生成物は反応器からの流出ガスをドライアイス-メタノール浴で冷却液化させ、これを直接ガスクロマトグラフィーで分析し表に示す組成比を得た。いずれの場合にもアセトン、*t*-ブタノールが主成分であるが、Ib からはアセトアルデヒドを少量確認した。一酸化炭素は前記ドライアイストラップを経て流出したガスを五酸化ヨウ素管に導き酸化して炭酸ガスとして確認した。

高沸点生成物は次のようにして確認した。まずⅡは回収 Ia の留分中に含まれ、2,4-ジニトロフェニルヒドラジンでヒドラゾン (2,4-D) として固定した。このヒドラゾン (mp 258~260 °C) は標品アセトニルアセトンのそれ (mp 263~264 °C) と混融しても融点降下を示さなかった。また元素分析値もほとんど計算値と一致した。Ⅲ, Ⅳは蒸留によつて単離した。それらの元素分析値および 2,4-D の元素分析値はいずれも計算値とほぼ一致した。さらにアセト酢酸メチルから標品を別途合成し、それらの IR 図および 2,4-D の IR 図がⅢ, Ⅳのそれとよく一致することを認めた (図 7-2 参照)。

表 7-5 Ia からの反応生成物

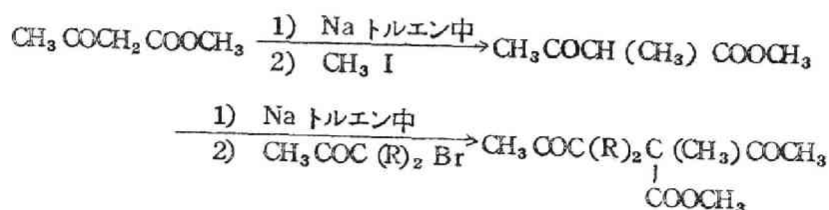


生 成 分	収 量 ⁺ g (%)	沸 点 ($^{\circ}\text{C}/\text{mmHg}$)
ア セ ト ン	6.2 (42)*	80~85/23
t-ブタノール	4.7 (24)*	
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ (I)	0.3 (2)*	80~85/23
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\underset{\text{COOCH}_3}{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$ (II)	1.5 (1.6)	82~85/0.5
$\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2\underset{\text{COOCH}_3}{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$ (IV)	1.8 (3.4)	
$\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2\underset{\text{COOCH}_3}{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COCH}_3$ (V)	1.1 (1.6)	131~132/0.03
蒸留残分 (半固体)	9.2 (10)	

注 1) この場合発生 CO の検出は行なわなかった。

注 2) t-ブタノール/アセトン (生成モル比) = 0.56

+ Ia 基準の収率 (ただし * は DTBP 基準)



なお IV の NMR スペクトル図 (図 7-4 参照) は明らかにメトキシメチル、メチルケトンのメチル、他に三つのメチル基の存在をそれぞれ $\tau = 6.45$, 8.0, 8.6, 8.7, 8.8 の位置に示している。ここで IV の α , α -ジメチル

表 7-6 Ib からの反応生成物

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ib} : 102 \text{ g (0.65 mol)} \\ \text{DTBP} : 23.4 \text{ g (0.16 mol)} \end{array} \right\} 140 \sim 142^{\circ}\text{C}, 8 \text{ 時間}$		
生 成 分	収 量 + g (%)	沸 点 ($^{\circ}\text{C}/\text{mmHg}$)
ア セ ト ン	10.0 (53)*	
t-ブタノール	7.6 (35)*	
アセトアルデヒド	0.3	
一 酸 化 炭 素	1.2	
$\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2\overset{\text{COOC}_2\text{H}_5}{\underset{\text{(IV)}}{\text{C}}}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$	3.2 (4.4)	63~65/0.01
$\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2\overset{\text{COOC}_2\text{H}_5}{\underset{\text{--C}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3 \text{ (V)}}{\text{C}}}(\text{CH}_3)_2\text{O--}$	5.0 (6.2)	103~105/0.01
COOC_2H_5		
蒸留残分 (半固体)	14.5 (18)	

注 1) t-ブタノール/アセトン (生成モル比) = 0.66

+ Ib 基準の収率 (ただし * は DTBP 基準)

アセトニル基の二つのメチル基が非等価であることは、ある程度立体障害が存在しており自由回転が妨げられているものと考えられる。つぎに V は高真空蒸留により単離し、その元素分析値および IR 図 (図 7-2) より IV に類似の構造と推定した。蒸留残分はベンゼンに溶かしてから石油エーテル可溶分と不溶分とに分別したが、いずれの IR 図も IV, V のそれと酷似しており、同様の構造を有するオリゴマーと思われる。また IV' は蒸留で単離した。IV と同様そのものおよび 2,4-D の元素分析値はよく計算値と一致した。さらに標品をアセト酢酸エチルより別途合成し、このものおよび 2,4-D の IR 図はいずれも IV' からのそれらと一致した。V' は高真空蒸留で単離し、元

図 7-2

生成物Ⅲ、Ⅳ、Ⅴの赤外スペクトル

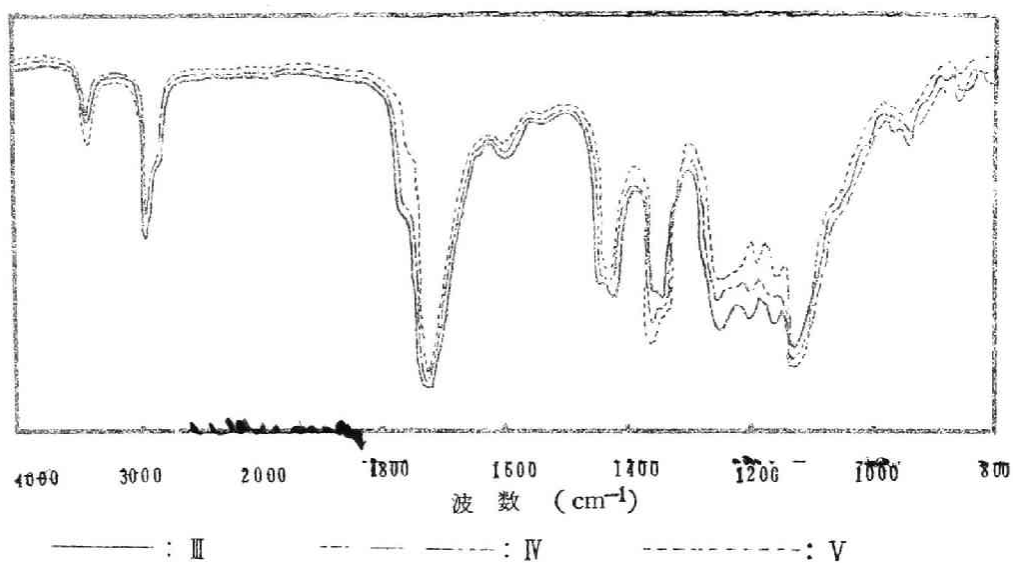


図 7-3

生成物Ⅳ'、Ⅴ'の赤外スペクトル

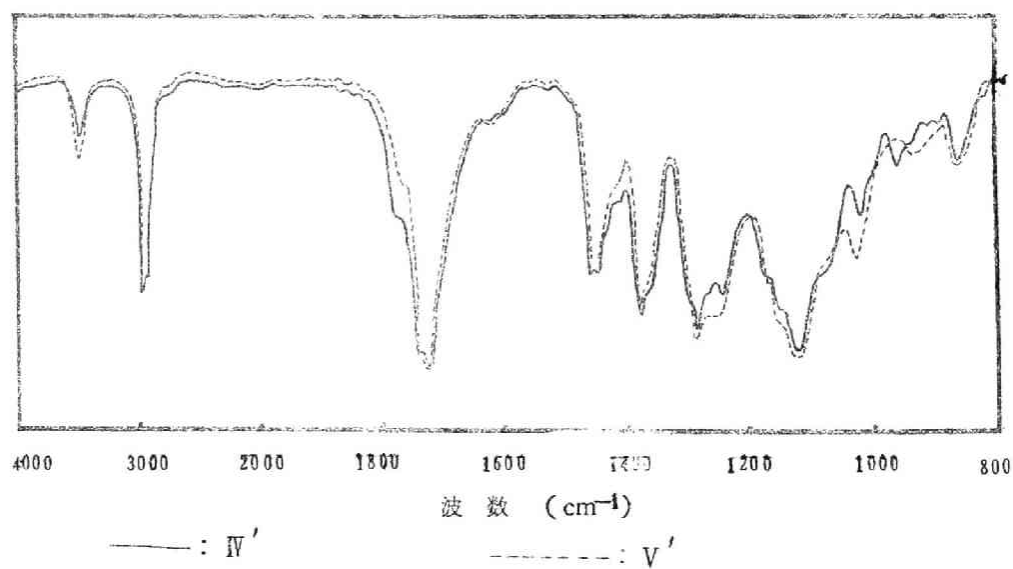
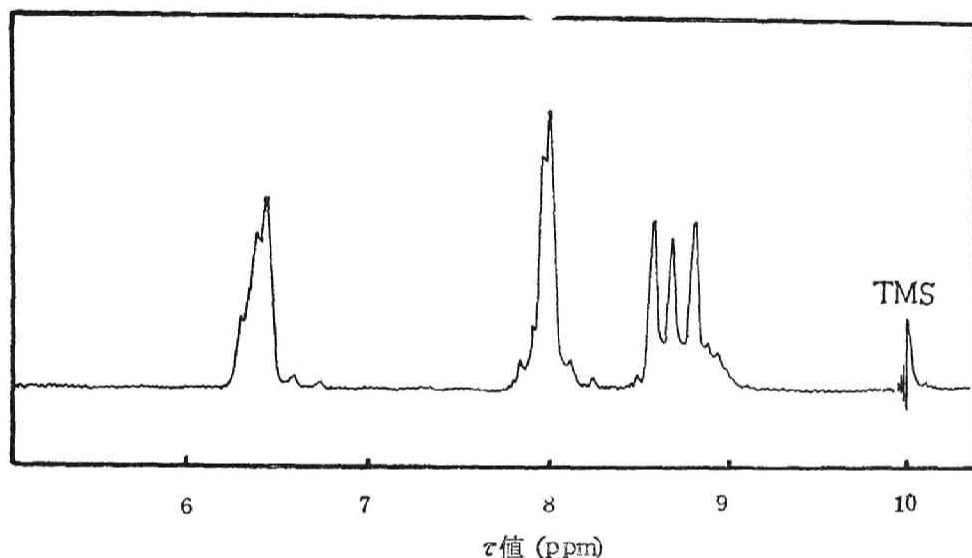


図 7-4

生成物ⅣのN・M・R・スペクトル図

(60Mc, 四塩化炭素中TMS 内部基準)



素分析値は計算値とよく一致した。IR 図はⅤのそれと極めて類似しておりⅤと同様な構造と考えられる。またベンゼン中氷点降下法で求めた分子量の値(379)は計算値(386)とほぼ一致した。以上においてⅡの2,4-Dの標品との混融試験では明確に同一物であることが確認できたが、ⅣおよびⅣ'の2,4-Dおよびそれらの標品の2,4-Dはいずれも融点幅が極めて広く、混融試験による確認を行なうことができなかった。

7-3-3 考 察

以上の結果からつぎの四つの注目すべき点が見出される。

- (i) エポキシ環への最初のラジカル攻撃は、アシルメチル型ラジカルに限られる。
- (ii) グリシッド酸メチルエステル反応ではアセトニルラジカルの生成が

認められるが、エチルエステルの反応ではこれがほとんど認められない。

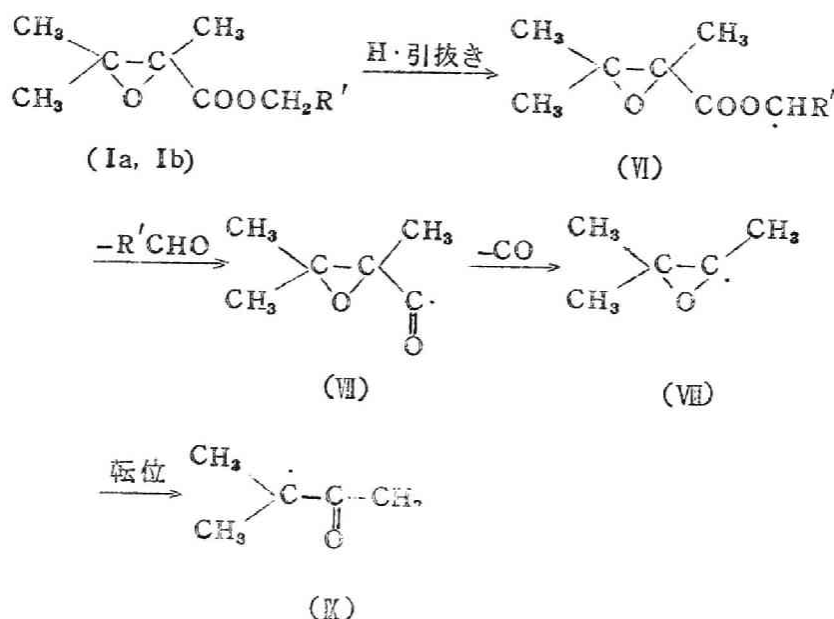
(iii) アシルメチル型ラジカルとグリシッド酸エステルの1:2付加物およびオリゴマーが単離され、*t*-ブトキシ型ラジカルの攻撃による連鎖成長が僅かながら見られる。

(iv) アシルメチル型および*t*-ブトキシ型ラジカルの攻撃は、もっぱらエステル基のついた炭素上に起こっている。

つぎの各項でこれらの点を詳細に論ずることとする。

A. 攻撃ラジカルの生成経路

反応系で最初に生成するラジカルはいうまでもなく DTBP の熱分解による*t*-ブトキシラジカルで、*t*-ブタノール生成の事実から水素引抜き反応が起こっている筈で、最も引抜かれ易いのはグリシッド酸エステルのエステル基の α -水素と考えられる。環上メチル基からの引抜きはこれに比して無視できよう。しかもこの水素引抜きはメチルエステルよりもエチルエステルの方が容易と思われ、実際に生成*t*-ブタノールの量も後者の方が大であった(表7-5, 表7-6 参照)。



このようにして生成したエステルラジカル (VI) は熱時において脱アルデヒドを起こし、エポキシアシルラジカル (VII) を生成すると考えられる。このアルデヒド脱離反応は、一般のエーテルのラジカル反応において α -水素が引抜かれ、つづいてアルキルラジカルとカルボニル化合物へ分裂する反応に類似しており、この場合はアシルラジカルの安定化も寄与していると考えられる。なお実際に Ib からのアセトアルデヒドは検出確認できたが、Ia から生じている筈のホルムアルデヒドは量が少ないためかその生成を確認できなかった。つぎに (VII) は一般のアシルラジカルと同様に熱時一酸化炭素の脱離を起こしてエポキシラジカル (VIII) に変ずると考えられ、Ib の場合についてその生成を確認した。環上に水素を持つエポキシドで水素引抜きが起こると、生成エポキシラジカルは熱時容易にアシルメチルラジカルに転位することは既に今までの研究^{2,3)} によつて明らかで、上記エポキシラジカル (VIII) も熱時容易に α , α -ジメチルアセトニルラジカル (IX) に転位するものと考えられる。単離された反応生成物 IV, V, IV', V' がいずれも分子の末端にこの構造を有していることは、明らかにこのラジカルの生成を示している。

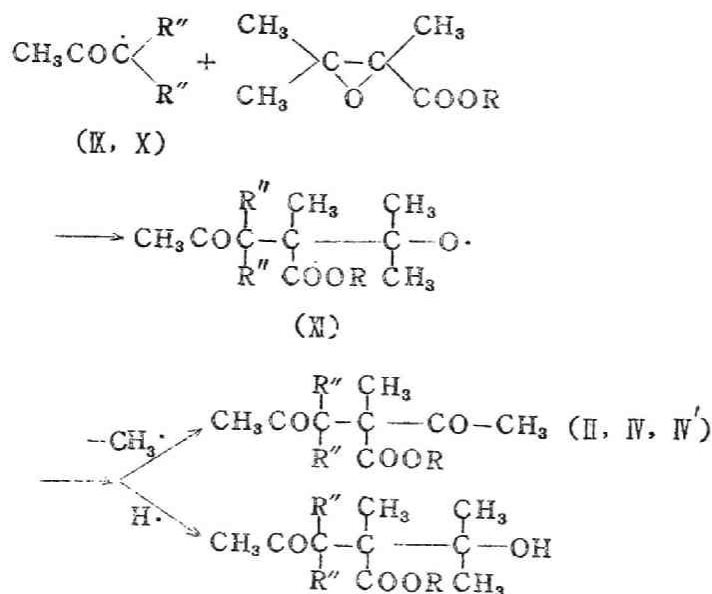
エステル基からの水素引抜きがやや困難な Ia の反応では、DTBP から生じたアセトンで水素の引抜きが一部起こっているようで、アセトニルラジカル ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\cdot$) (X) の再結合体やこの基を分子の末端に持つ化合物 (II) が単離されている。このラジカル (X) もアシルメチル型であるが、IX に比べるとその安定性は劣り従つて濃度も小さいと思われる。なお Ia と Ib の反応性の差は反応物の合計収率にも反映されており、たとえば IV + V の収率と IV' + V' の収率を比較した場合、たしかに前者の方がかなり小さい。

このようにして生成したアセトニル型ラジカル (IX, X) は、その不対電子が α -位のカルボニル基との共役によつて共鳴安定化していると考えられ、従つてその濃度も比較的大きく主たる攻撃種となりうるのであろう。

B. ラジカルのエポキシ環攻撃

生成物 II, IV および IV' の構造が示す通り, これらの生成物はいずれもアシルメチル基と α -メチルアセト酢酸エステル基とからできており, ラジカルがエポキシドの α -炭素を攻撃し付加開環が起こったことを示している。すなわち次式の如く IX あるいは X がエポキシ環を攻撃し, 中間体として第三アルコキシラジカル (XI) が生成し, このものは水素引抜きで第三アルコールになるか, 熱時脱メチルを起こしケトン (XII) になって安定化することが考えられる。

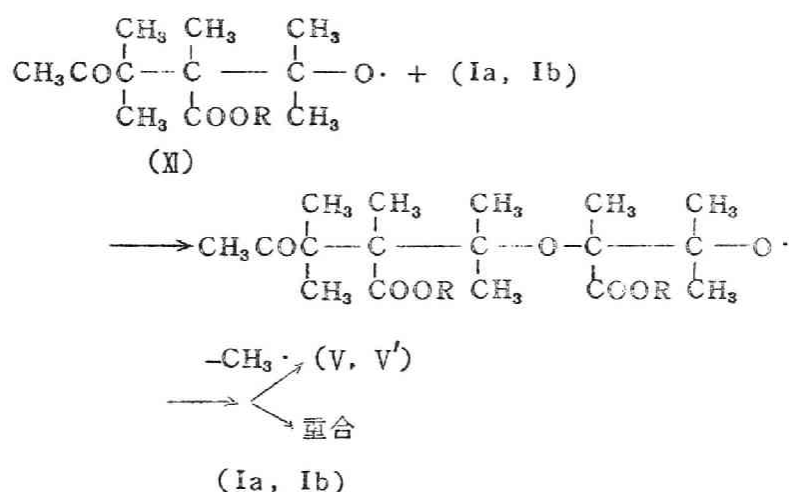
このラジカル攻撃によりエポキシ環の C-O 結合が切断する段階は, 一般にエポキシドの C-O 結合の解離エネルギーが $50 \text{ Kcal/mole}^{(9)}$ 程度であることを考えると, 容易に理解出来る。



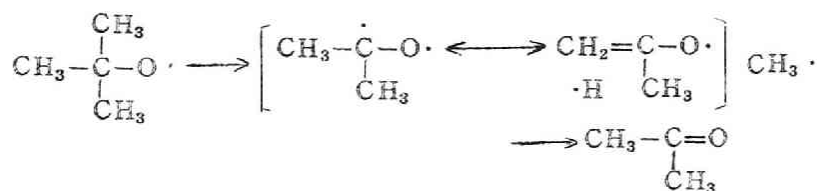
実際に単離されたのはケトエステルでほとんどが脱メチルしてケトンになったようであるが, これらを組留のまま IR にかけた場合 -OH の吸収がかなり見られることから, 水素引抜きもある程度起こっていることは確かなようである。

さらにこのアルコキシラジカルが単量体であるエポキシエステルへ繰返し

付加することによつて生じたと見なしうる V あるいは V' (1 : 2 付加物) が単離されたこと, また蒸留不能の残渣 (平均重合度 4) の IR が V や V' とほとんど変りないことは, 低重合度ながらもエポキシエステルのラジカル重合が起こっていることを示すものである。すでに著者は⁽¹³⁾ スチレンオキシドの重合で同様のことを認め, アルコキシラジカルが連鎖生長過程に含まれると脱水素, 不均斉化, 脱カルボニルなどが容易に起こるために連鎖移動が激しく, 高重合物が得られにくいことを指摘した。

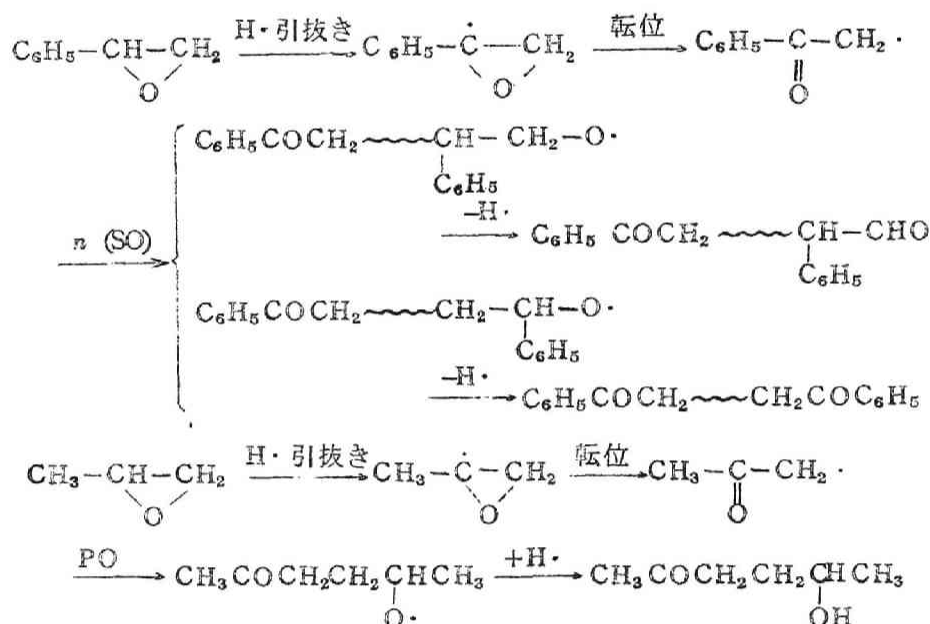


ところで DTBP からの t-ブトキシラジカルが (X) と同型のラジカルであるのに, これがエポキシエステルを攻撃した生成物は全く単離されていない。このような差異について目下のところ十分な説明は困難であるが, t-ブトキシラジカルでは 3 個のメチル基があり, 脱メチルに際し超共役による遷移状態の安定化が特に大きく, X にくらべてラジカルの寿命が短いのではないかと考えられる。



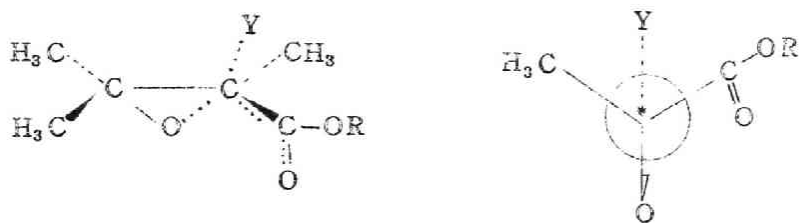
C. エポキシドの開環方向

すでに述べたようにエポキシエステルヘラジカルが付加する際、その攻撃位置が立体的に不利と思われるエステル基のついた α -炭素に限られるという事実は興味深いことである。一方著者はさきにスチレンオキシド(SO)のDTBP存在下での分解でフェナシルラジカルの付加がSOの α -位にもかなり起こっていることを認めた。一方Gritterら^(4a)の行なつたプロピレンオキシド(PO)とDTBPの反応では、アセトニルラジカルの攻撃はもっぱらPOの末端炭素に起こっている。



これらの結果より、フェニル基やエステル基のような共役性の基が環炭素についている時は、立体的には多少不利と思われるのにもかかわらず、その位置への攻撃がかなり有利になり、一方メチル基のような非共役性（超共役の寄与はあつてもフェニルなどに比べると極めて小さい）の基では、立体的に有利な末端炭素への攻撃が起こると考えられる。ところで生成したアルコキシラジカルの共鳴安定化に対するこの共役性の基の寄与は構造上考え難く、ラジカル付加の際、遷移状態において共役性の基が共鳴安定化に関与してい

るものと思われる。



Y : 攻撃ラジカル

共役可能になるためにはO, C, Y, C=O が同一平面内にあることが必要で, Yは当然O—C を延長した方向すなわちエポキシ酸素の反対側から攻撃しなければならず, S_N2 型でなければならない。

ところで共役基を持つエチレンへのメチルラジカルの付加が, 非置換のものに比べて異常に速く, この場合生成ラジカルの共鳴安定化で説明されているが, エポキシドの場合は遷移状態において共役性の基が寄与している点でやや異なり, その影響がSzwarcら⁽¹⁴⁾の提唱したメチル親和力の値と平行的であるか否かは, 今後の詳しい検討に待たねばならない。

7-3-4. 実験の部

a) 原料エポキシエステル Ia, Ib の合成

Darzens 反応により⁽¹⁵⁾合成した。すなわちアセトンと α -クロルプロピオン酸エステルとをエーテル中ナトリウムアルコキシドと処理した。収率40~47%。精留と乾燥とを繰り返し, 最終的には Ia は bp 74.0~74.5°C/24mmHg, Ib は bp 86.0~86.5°C/23mmHg の留分を得, このものを実験に用いた。これらはいずれも気液クロマトグラフィーにより純粋単一物であることを確認した。

b) 熱分解反応の装置

反応器には還流冷却器, 窒素ガス吹込管, 温度計, 攪拌器を装置した通常の摺り合せ四つ口フラスコを用いた。窒素ガスは Fieser's solution,

酢酸鉛，硫酸，塩化カルシウム，ベンゾフェノンの Na + K ケチール溶液，ドライアイス浴に浸したトラップの順で通じ精製したものをを用いた。反応器からの流出ガスは先ずドライアイス冷却トラップを通したあと，140℃に加熱した五酸化ヨウ素管，塩化カルシウム管，硫酸，炭酸ガス定量用カセイソーダ管を通して放出した。

c) Ia と DTBP の反応

前記反応器中で74.5g (0.52 mol) の Ia と18.9g (0.13 mol) の DTBP とを混合し，室温で30分窒素ガスを通して置換したのち徐々に攪拌しつつ昇温し，140～142℃で8時間加熱した。反応液中に未反応DTBPはもはや存在しないことを過酸化物検出テストで確認した。カセイソーダ粒管の重量増加は0.53g。トラップ中の捕捉留分は10.5gで，アピエゾンLを用いた気-液クロマトグラフィーにより，アセトン，*t*-ブタノール，DTBP（窒素ガス流により未反応のまま運ばれたもの）の混合物であることを確認した。反応液はそのまま蒸留し，低沸点留分，高沸点留分，蒸留残渣に分けた。低沸点留分からはアセトン，*t*-ブタノールの混合物を得，トラップ中の留分と合一した。高沸点成分は減圧蒸留により60g (80%)の原料エステル Ia を回収し，さらにⅡ，Ⅲ，Ⅳ，Ⅴを蒸留で単離した（データは表7-5参照）。蒸留残分9.2gはベンゼンに溶解させてから石油エーテルにて再沈澱精製し，淡黄色粉末4.5gを得た。なおⅢ，Ⅳは，標品を次の方法で合成し，混融，IRで同定を行なった。

α ， β -ジアセチル- α -メチルプロピオン酸メチル (Ⅱ)：アセト酢酸メチルより出発してヨウ化メチルでメチル化し，次いでブロムアセトンでアセトニル化した。12g (0.52 mol)のNaを400 mlのトルエンに分散し，攪拌しつつこれに58g (0.5 mol)のアセト酢酸メチルを滴下し，モノナトリウム塩を調製した。これに20℃で75g (0.53 mol)のヨウ化メチルを30分で滴下し，のち20℃にて3時間，70℃にて5時間加熱した。反応後ろ別し，蒸留して α -メチルアセト酢酸メチル39g (60%)を得た。bp 89～

92 °C/45 mmHg。このうち13 g (0.1 mol) をトルエン中で前と同様にナトリウム塩とし、これに14 g (0.1 mol) のブロムアセトン を 30 分、20 °C で滴下し、20 °C にて2時間、70 °C にて3時間加熱した。のち濾別し蒸留して3.0 g (17%) のⅢを得た。bp 95~97 °C/5 mmHg。

α , β -ジアセチル- α -メチルイソバレリアン酸メチル (Ⅵ) : α -メチルアセト酢酸メチル 3.2 g (0.025 mol) をトルエン中でナトリウム塩とし、これに4.1 g (0.025 mol) の1-アセチルイソプロピルブロミドを滴下し、20 °C にて5時間、70 °C にて10 時間加熱した。のち濾別し蒸留して少量のⅣを得た。0.3 g (6%), bp 83~85 °C/2 mmHg。

d) Ib と DTBP の反応

102 g (0.65 mol) の Ib と 23.4 g (0.16 mol) の DTBP とを4.3 の場合と全く同じ条件および操作法で反応させた。カセイソーダ粒管の重量増加は2.0 g トラップ中の捕捉留分は15.5 g で、気-液クロマトグラフィーにより、アセトアルデヒド、アセトン、*t*-ブタノール、DTBP の混合物であることを確認した。一方反応液はそのまま蒸留し、低沸点留分のアセトン、*t*-ブタノールはトラップ中のものと合一した。高沸点留分は減圧蒸留により75 g (74%) の原料エステルを回収したあと、Ⅳ', Ⅴ' を蒸留で単離した(データは表2参照)。蒸留残渣14.5 g はベンゼンに溶かしてから石油エーテルにて再沈澱精製し、分子量658 (ベンゼン溶液の水点降下法による) のものを6 g 得た。なおⅣ' の標品を次の方法で合成し、IR で同定を行なった。

α , β -ジアセチル- α -メチルイソバレリアン酸エチル (Ⅳ) : 26 g (0.2 mol) のアセト酢酸エチルより、Ⅳの標品合成と同様な操作法で α -メチルアセト酢酸エチルを合成した。収量17 g (60%), bp 91.5~92.0 °C/34 mmHg。つぎにこれを4.3 g (0.03 mol) としそのナトリウム塩を調製してから5 g (0.03 mol) のアセチルイソプロピルブロミドを加え、反応させてから蒸留によりⅣ' を0.3 g (5%) 得た。bp 92~93 °C/2 mmHg。

表 7-7 元素分析値 (カッコ内は計算値)

Ⅱ の 2,4-D	C 46.32(45.57), H 4.45(3.82), N 23.63(23.62)
Ⅱ	C 58.47(58.05), H 8.08(7.58)
Ⅲ の 2,4-D	C 46.91(46.15), H 4.46(4.06), N 20.73(20.51)
Ⅳ	C 60.84(61.66), H 8.91(8.47)
Ⅳ の 2,4-D	C 47.29(48.08), H 4.49(4.56), N 20.02(19.51)
Ⅴ	C 60.58(60.31), H 8.10(8.44)
Ⅴ'	C 63.15(63.13), H 9.10(8.83)
Ⅴ' の 2,4-D	C 49.11(48.98), H 4.96(4.80), N 18.98(19.04)
Ⅴ'	C 62.15(62.00), H 8.87(9.10)

引用文献

- (1) 総説 A.Oku, M.Okano, R.Oda, Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University, 43, 303 (1965).
- (2) T.J.Wallace, R.J.Gritter, Tetrahedron, 19, 657 (1963).
- (3) M.S.Newman (ed.), "Steric Effects in Org.Chem.," p.148 (1956) John Wiley & Sons, Inc., N.Y..
- (4) a. R.J.Gritter, T.J.Wallace, J.Org.Chem., 26, 282 (1961).
b. T.J.Wallace, R.J.Gritter, ibid., 27, 3067 (1962).
c. T.J.Wallace, R.J.Gritter, ibid., 26, 5256 (1961).
d. T.J.Wallace, R.J.Gritter, Nature, 198, 284 (1963).
- (5) J.B.Conant, W.R.Peterson, J.Am. Chem. Soc., 54, 628 (1932).
- (6) H.Hopff, H.Zahner, Angew. Chem., 72, 117 (1960).
- (7) M.Hauptschein, J.M.Lesser, J.Am.Chem.Soc., 78, 676 (1956).
- (8) G.H.Crawford, D.E.Rice, B.F.Landrum, J.Polymer Sci., A-1,

- 565, (1963).
- (9) P.Gray, A.Williams, Chem. Revs., 59, 239 (1959).
- (10) C.L.Ogg, W.L.Porter, C.O.Willits, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 394 (1945).
- (11) H.A.Iddles, C.E.Jackson, ibid., 6, 454 (1934).
- (12) T.Cohen, M.Dughi, V.A.Notaro, G.Pinkus, J.Org. Chem., 27, 814 (1962).
- (13) A.Oku, M.Okano, R.Oda, Bull.Chem.Soc. Japan, 37, 570 (1964).
- (14) M.Szwarc, R.Buckley, J.Am. Chem. Soc., 78, 5696 (1956).
- (15) R.Adams, "Organic Reactions," 5, p.413 (1949), John Wiley & Sons, Inc., N.Y..

8章 ノルボルネンカルボン酸エステルからの ビスエポキシドの合成と若干の重合反応

8-1 緒 論

ノルボルネン誘導体のエポキシ化反応の研究は既に多く見られるが、例えばエンドーノルボルネンカルボン酸メチルの過安息香酸によるエポキシ化反応で、ヒドロキシラクトンが得られるように⁽¹⁾、条件によつてはビシクロ環特有の反応を伴う点で興味深い。またこの種のエポキシドの酸無水物等による樹脂化反応の研究も多く見られ、優れたエポキシ樹脂も得られている。しかしながらノルボルネンカルボン酸エステルからのビスエポキシドの研究は未だその報告を見ない。こゝではノルボルネンカルボン酸と2官能性フェノール類とからビスエステルを合成し、さらにそれらのビスエポキシドを合成して、これらについて若干の重合性の検討を行つた。

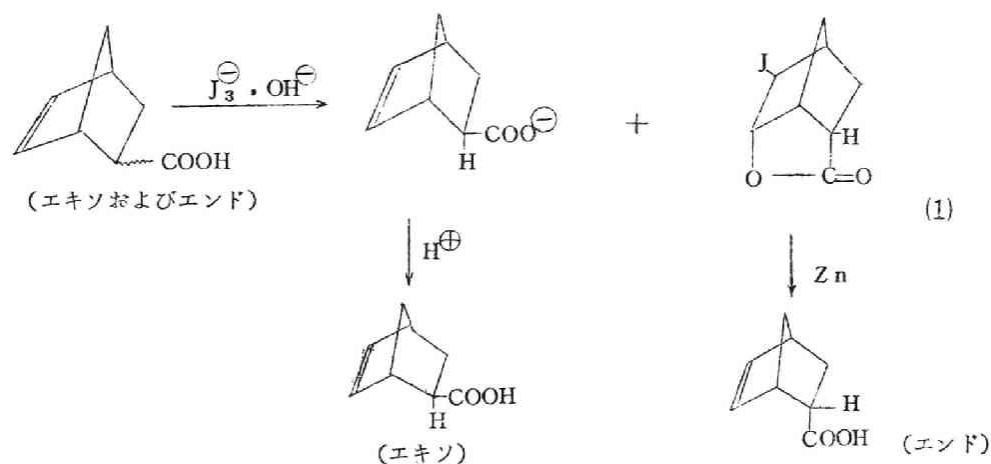
まず初めに、シクロペンタジエンとアクリル酸との反応で得られるノルボルネンカルボン酸とフェノール類とのエステル化反応において、フェノールとしてハイドロキノンをを用いた場合に2種類の異性体を単離し、他のフェノール類ではそれらの融点から異性体の混合物と思われるものを得た。用いたカルボン酸がエキソ異性体とエンド異性体の混合物(約25対75)であることから、上記異性体は立体異性体と考えられた。そこでジカルボン酸をヨードラクトン法によつてエキソ異性体とエンド異性体に分離し、それぞれのハイドロキノンのエステル化反応で3種の異性体、すなわちエンド・エンド、エンド・エキソ、エキソ・エキソを得て上記の実証をした。次に他のエステル類でもそれぞれエンド・エンドおよびエキソ・エキソ異性体を合成し、さらにそれらをエポキシ化してビスエポキシドを合成した。ビスエポキシドは

エキソ・エキソ，エンド・エンド異性体およびそれらの混合物について，トリエチルアルミ触媒による重合反応を試みた。また酸無水物との硬化反応についても若干検討した。

8-2 結果および考察

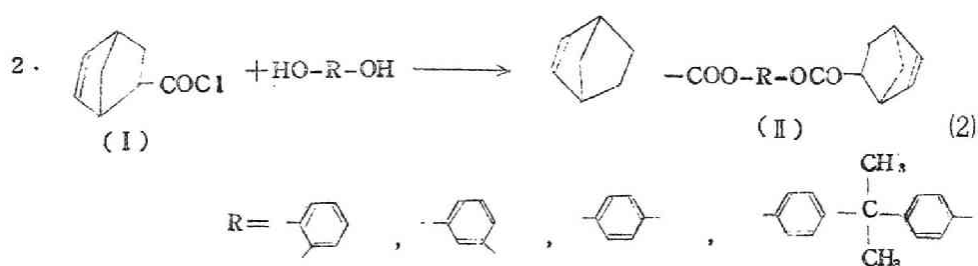
8-2-1. ビスエポキシドの合成

シクロペンタジエンとアクリル酸との Diels Alder 反応で得られるノルボルネンカルボン酸⁽²⁾はヨードラクトン法によつて⁽³⁾ エキソおよびエンド異性体に分離した。(第1式)。



各々の融点と赤外吸収スペクトル図は文献値^(3, 4, 6)とよく一致した。カルボン酸からクロロホルム中室温で塩化チオニルと反応させて得たカルボン酸塩化物(I)⁽⁴⁾をビスフェノール類と反応させてエステル化反応を行つた。

エステル化の結果は表 8-1 に示した。得られたエステルは、いずれもエンド・エンド異性体が、エキソ・エキソ異性体よりも融点が高く、異性体の赤外吸収スペクトル図は対応するノルボルネンカルボン酸に基く差異を示す。



ハイドロキノンのエンド・エンド異性体の合成の時、副生成物がかなり多量に得られたが、このものは元素分析値および赤外吸収スペクトルからエンド・エキソ異性体(Ⅳ)と推定した。Ⅳが生成するためにはエンドーカルボン酸塩化物のエキソ異性体への異性化が起こらねばならぬ。J.D.Roberts⁽⁵⁾はエンドーカルボン酸をメタノール中でナトリウムメチラートと加熱するこ

表 8-1 ビス・エステルの合成

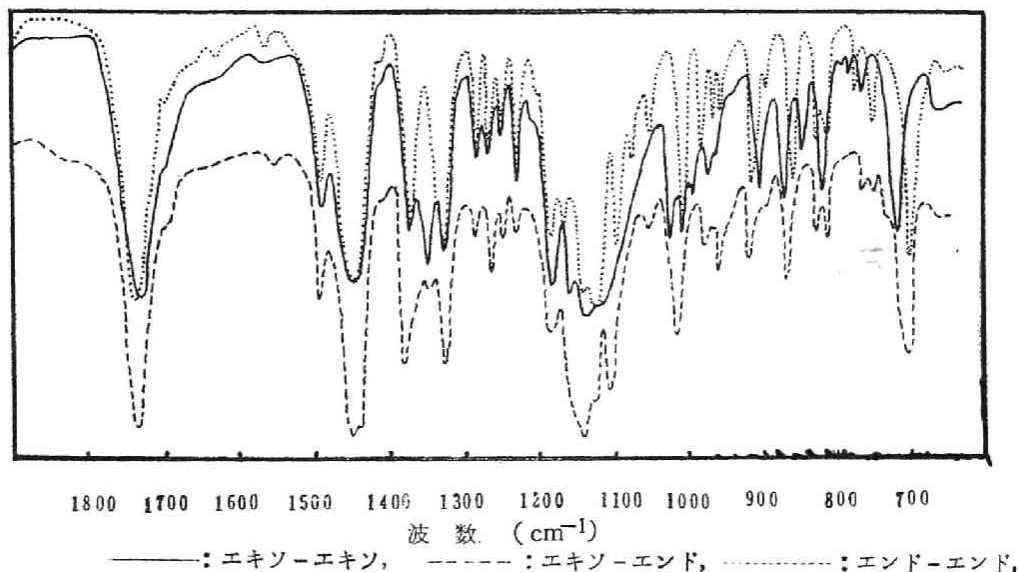
フェノール類	異性体	反応温度/時間 (°C/hr)	収率 ^{a)} (%)	融点 (°C)	元素分析値(計算値)(%)	
					C	H
ビスフェノール-A	エキソ・エキソ	30/3	69.7	130 ~ 132	79.50(79.46)	6.48(6.88)
	エンド・エンド	30/3	71.3	140 ~ 142	79.20(")	7.18(")
	混 合	80/3.5	93.1	126 ~ 129	79.20(")	7.13(")
ハイドロキノン	エキソ・エキソ	30/1.5	68.2 V	167 ~ 168	75.41(75.41)	6.51(6.33)
	エンド・エンド	30/1.5	38.5 II	190 ~ 191	75.57(")	6.48(")
			24.3 IV	153 ~ 154	75.70(")	6.58(")
			30.7 II	190 ~ 191	75.57(")	6.48(")
	混 合	80/1.5	36.3 VII	150 ~ 152	75.62(")	6.50(")
レゾルシン	エキソ・エキソ	30/3	68.2	86.5 ~ 88	75.55(")	6.56(")
	エンド・エンド	30/3	72.7	99.5 ~ 100.5	75.70(")	6.58(")
	混 合	80/3.5	85.6	69 ~ 72	75.60(")	6.31(")
カテコール	エキソ・エキソ	30/3	55	70 ~ 71	75.13(")	6.47(")
	エンド・エンド	30/3	66.6	94 ~ 95	75.68(")	6.52(")
	混 合	80/3.5	83.5	80.5 ~ 83	75.12(")	6.31(")

a) II : エンド・エンド異性体, IV : エンド・エキソ異性体, VII : V と IV の混合物。

とによりエキソ・エキソ異性体に異性化する事を認めている。また最近 P.D. Bartlett⁽⁶⁾ は、エンド・カルボン酸と塩化チオニルで酸塩化物を合成する際に、長時間加熱することにより相当量エキソ異性体が生じることを認めている。本研究でもエンド・エンド異性体の収率は、反応温度の上昇及び反応時間が長くなるに従って減少した。

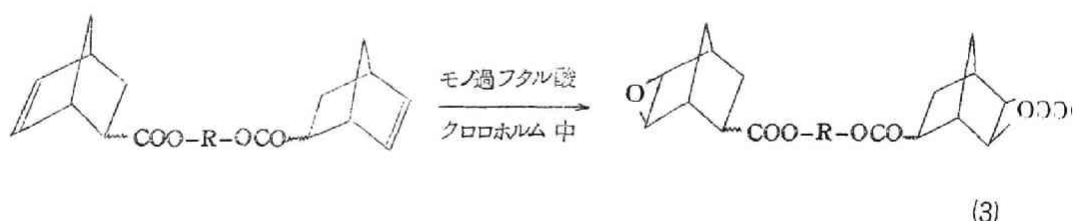
図 8-1

ハイドロキノンのビスエステル異性体の赤外スペクトル図
(Nujol)



他のビスフェノール類とのビスエステルでは、エキソ・エキソ及びエンド・エンド両異性体間にはハイドロキノンの場合ほど性質に差異がなく、その混合物からの異性体の単離は不可能であつた。

ビスエステル(Ⅱ)のエポキシ化反応は 0°C または室温で、クロロホルム溶媒中モノ過フタル酸を用いて行つた。反応収率は室温で行つた方が良かった。(第3式)。



エポキシ化剤としては、モノ過フタル酸以外の酸化剤を用いた場合にはエポキシドを単離することができなかつた。またモノ過フタル酸を用いても反応条件によつてはしばしば粘稠物の生成が認められ、収率が低下した。得られたエポキシドの赤外スペクトルは、いずれも 850 cm^{-1} にエポキシ環の特性吸収を示した。(図 8-2 参照)。

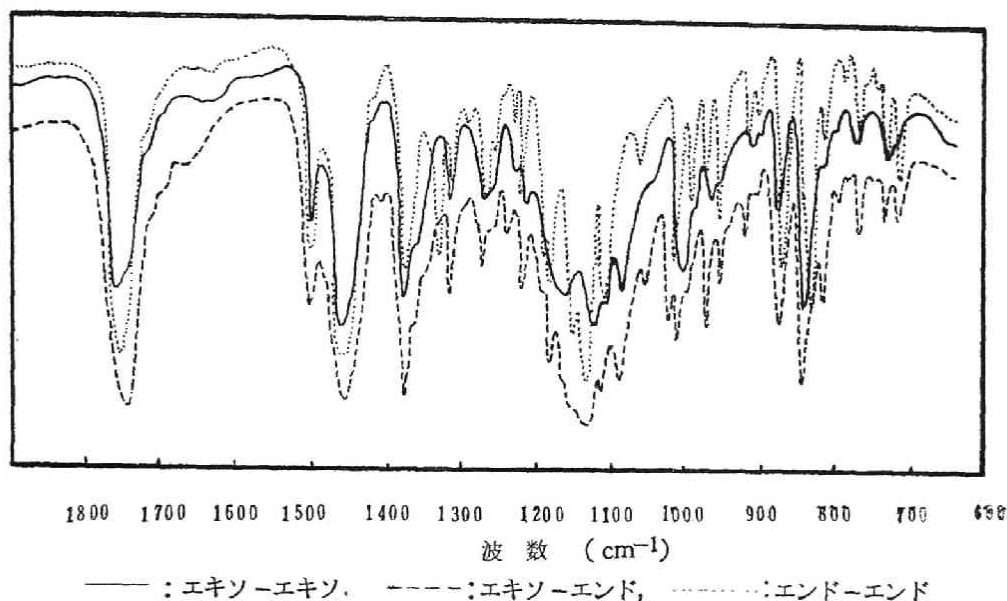
表 8-2 ビス-エポキシドの合成

フェノール 類	異性体 b)	温度/時間 ($^{\circ}\text{C}/\text{hr}$)	収率 (%)	融 点 ($^{\circ}\text{C}$)	元素分析値 (計算値) (%)	
					C	H
ビスフェノール -A	エキソ・エキソ	5/5+25/5	75	183~184	74.67 (74.38)	6.45 (6.44)
	エンド・エンド	"	64	178~179.5	74.34 (")	6.39 (")
	混 合	5/12	66	179~181	74.63 (")	6.31 (")
ハイドロキノ	エキソ・エキソ V'	5/5+25/5	72	188~190	68.88 (69.10)	5.96 (5.80)
	エンド・エンド II'	25/10	72	214~215	69.40 (")	5.77 (")
	エキソ・エンド IV'	25/10	56	198~200	69.56 (")	6.03 (")
	混 合 W'	10/10	49	179~180	69.30 (")	5.89 (")
レゾルシン	エキソ・エキソ	5/5+25/5	77	112~114	68.88 (")	6.08 (")
	エンド・エンド	"	66	133~134	69.38 (")	5.98 (")
	混 合	10/10	31	106~108	69.30 (")	5.92 (")
カテコール	エキソ・エキソ	5/5+25/5	79	124~126	69.07 (")	6.09 (")
	エンド・エンド	"	82	108~110	69.15 (")	5.97 (")
	混 合	10/10	85	117~120	69.07 (")	5.87 (")

b) II', IV', V', W' はそれぞれエステル II, IV, V, W に対応するエポキシド。

図 8-2

ハイドロキノンビスエステルからのビスエポキシド異性体の赤外スペクトル図
(Nujol)



8-2-2. 重合反応

ビスエポキシドのトリエチルアルミニウム触媒による重合を試みた。その結果は表 8-3 に示した。室温にて封管中重合を行うと、一日放置後いずれも固体の析出が認められた（溶媒は塩化メチレン）。5 日間放置後、得られたポリマーはクロロホルム、ベンゼン等に不溶で、ジメチルホルムアミド、*m*-クレゾールに可溶であつた。またエキソ・エキソおよびエンド・エンド異性体間の重合性の差異を確認できるほど、重合度は上昇しなかつた。R. Bacski は⁽⁷⁾ エポキシノルボルネンカルボン酸エステルのトリエチルアルミニウム触媒による重合性が低いことを報告しているが、これらの原因として立体的影響が考えられている。

ビスエポキシドと酸無水物との反応で第 3 級アミン存在下硬化反応を試みた。各種条件を変化させて試みたが、いずれも高重合度のポリマーを得るこ

とはできなかった。

表 8-3 ビスエポキシドのトリエチルアルミニウムによる重合反応^{a)}^{b)}

フェノール類 ^{c)}	異性体	収率%	融点(°C)	再沈殿. 溶媒-非溶媒	η_{rel}/C ^{d)}
ビスフェノール-A	エキソ・エキソ	24	142~154	m-クレゾール-メタノール	0.07
	エンド・エンド	40	62~78	"	0.07
	混 合	23	138~143	"	0.10
レゾルシン	エキソ・エキソ	24	115~126	DMF-メタノール	0.06
	エンド・エンド	26	70~85	"	0.06
	混 合	37	88~95	"	0.08
カテコール	エキソ・エキソ	26	88~95	"	0.05
	エンド・エンド	16	133~149	"	0.08
	混 合	23	164~187	"	0.06

a) トルエン溶液, 0.5 mole/l.

b) 塩化メチレン中, 触媒濃度 5 mol %.

c) メタノール/塩酸=2/1混合溶液.

d) $C=0.25$ / 100 ml m-クレゾール.

e) ハイドロキノエステルからのビスエポキシドのポリマーは不溶不融。

8-3 実験の部

a) ノルボルネンカルボン酸異性体の分離

ノルボルネンカルボン酸(エキソおよびエンド体の混合物)は常法に従つて⁽²⁾シクロペンタジエンとアクリル酸とから合成した。この混合酸をヨードラクトン法⁽³⁾によりエキソおよびエンド体にそれぞれ分離し、それぞれ石油エーテルおよびメタノール・水から再結晶精製した。エキソ体; mp 40.5 ~ 42°C, エンド体; mp 44~45°C。次にそれぞれの異性体をクロロホルムに溶解し、塩化チオニルと反応させて対応するカルボン酸塩化物(I)を得た。エキソ-(I); bp 70~72°C/15 mmHg, エンド-(I); bp 89~91.5

°C/21.5 mmHg⁽⁶⁾.

b) ハイドロキノンエステルのエンド・エンド異性体(II) 合成

エンドーノルボルネンカルボン酸塩化物 12.5 g (0.08 mol) を, ハイドロキノン 4.4 g (0.04 mol), ピリジン 6.3 g (0.08 mol) およびベンゼン 20 ml の懸濁液に加え, 反応温度を 30~35 °C に保った。滴下開始後しばらくすると液は透明になり, 同時にピリジン塩酸塩が生じ始めた。滴下終了後さらに 35 °C で 1 時間攪拌した。一夜放置後, 反応混合物を濾過し, 沈澱を水洗して塩酸塩を除き, 12 g の固体を得た。このものをベンゼンより再結晶して 5.4 g (38.5%) の II を得た。mp 190.5~191.5 °C. 更に再結晶濾液および最初濾別した濾液とから mp 151.5~152.5 °C の結晶 3.4 g (24.3%) を得た。このものはエンド・エキソ異性体と思われる。mp 153~154 ° (ベンゼンより繰り返し再結晶)。

c) ハイドロキノンと混合カルボン酸塩化物との反応

ベンゼン 150 ml, ピリジン 15.8 g (0.2 mol) およびハイドロキノン 11.0 g (0.1 mol) の混合懸濁液に, 混合カルボン酸塩化物 (bp 92~94/30 mmHg) 30 g (0.21 mol) を徐々に滴下し, 滴下後 80 °C で 1.5 時間反応させた。一夜放置後生成した沈澱を濾過し, 水洗して 11.8 g の固体を得た。これをベンゼンより再結晶して mp 190.5~191.5 °C. これはエンド・エンド異性体(II) である。一方ベンゼン相 (濾液) から 14.1 g (36.5%) の生成物, mp 150 °C, を得た。これはエキソ・エキソ(V) およびエキソ・エンド異性体(IV) の混合物と思われる。

d) ビスフェノール A エステルのエキソ・エキソ異性体のエポキシ化反応

ビスフェノール A エステルのエキソ・エキソ異性体 14.06 g (0.03 mol) を 100 ml のクロロホルムに溶解し, これにモノ過フタル酸のエーテル溶液⁽⁸⁾ (濃度 0.122 g/ml) を 95 ml (0.064 mol) 加え, 反応温度 5 °C で 5 時間さらに室温で 5 時間反応させた。一夜放置後生成した沈澱を濾別し, さらに濾液を濃縮して得た沈澱を合せ, 冷クロロホルム 100 ml で 3 回抽出した。抽

出液から14.7 g の粗生成物を得た。酢酸エチルから再結晶して収量11.3 g (75.3%)。mp 183~184°C。

e) レゾルシンエステルからのビスエポキシドのエキソ・エキソ異性体(Ⅶ)のトリエチルアルミニウム触媒による重合反応。

Ⅶの1.9 g (0.01 mol) を精製した塩化メチレン5 ml に重合管中で溶解し、これにトリエチルアルミニウムのトルエン溶液 (0.5 mol/l) 1 ml を加えて封管とし、室温で静置した。一日後固化が認められた。5日後重合物を取り出してメタノールで処理して粉末状重合物を得た。このものはギ酸エーテル、更にDMF-塩酸性メタノールで再沈澱精製を行つた。収量0.45 g (23.7%)。mp 172~183°C. $\eta_{rel}/c = 0.08$ ($c=0.25$ g/100 ml DMF)。

f) ビスエポキシドと酸無水物との反応

ビスフェノールAエステルからの混合エポキシド5 g と無水フタル酸3 g に、ジメチルベンジルアミン25 mg を加え、130°C にて12時間さらに150°C で8時間加熱溶融させた。反応物は冷時クロロホルムで抽出して未反応酸無水物を除去し、エーテル中に投じて再沈澱させた。収量0.42 g. $\eta_{rel}/c = 0.05$ ($c=0.25$ g/100 ml DMF)。

引用文献

- (1) G.Berti, F.Bottari, Gazz. Chim. Ital., 90, 1763 (1960) .
- (2) O.Diels, K.Alder, Ann., 480, 117 (1939) .
- (3) C.D.Ver Nooy, C.S.Ronderstvedt, J.Am.Chem.Soc., 77, 3583 (1955) .
- (4) G.Komppa, S.Beckmann, Ann., 512, 172 (1934) .
- (5) J.D.Roberts, E.R.Traumbull, Jr., W.Bennett, R.Armstrong,

- J.Am. Chem. Soc., 72, 3116 (1950) .
- (6) P.D.Bartlett, J.M.McBride, J.Am.Chem.Soc., 87, 1727
(1965) .
- (7) R.Bacski, J.Polymer Sci., A-1, 2777 (1963) .
- (8) G.B.Payne, J.Org. Chem., 24, 1354 (1958), R.Adams,
"Organic Reactions" 7, p.392. (1953), John Wiley & Sons,
Inc., N.Y..

9章 ポリ（5-イミノヒダントイン）

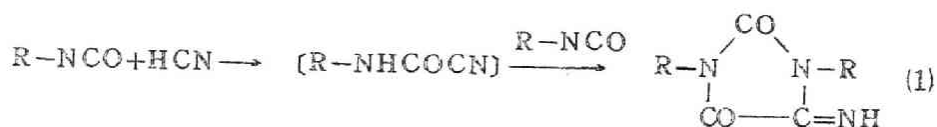
9-1 緒 論

主鎖中にヘテロ環を有する重縮合系ポリマーは、そのほとんどが既にヘテロ環をモノマー中に持つ2官能基置換化合物の縮合によつて合成されており、重縮合の段階においてヘテロ環形成が行われた例は比較的少なく、これは主として耐熱性高分子合成において見られる。しかしながら重付加の段階でヘテロ環を形成する例はわずか1例だけである。⁽¹⁾

更にシアノ基の関与する環形成反応は有機反応においてかなり一般的であるにもかかわらず、それらをポリマー合成に実際に応用出来たという例もきわめて少ないようである。⁽²⁾

本章では、ジイソシアナートとシアン化水素とからの5-イミノヒダントイン環を有するポリマー合成について述べる。（既にトランス-1,2-シクロプロパンジイソシアナートを出発物質とするシクロプロパン環を含むポリ（5-イミノヒダントイン）については第2章5で述べた。）

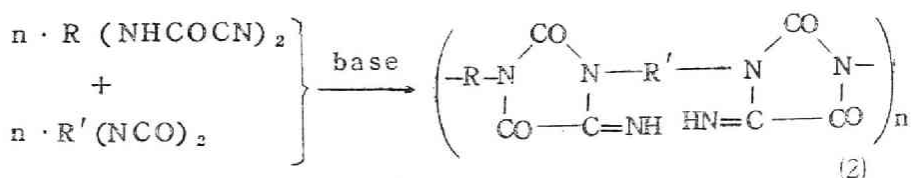
フェニルイソシアナートとシアン化水素とより、N,N'-ジフェニル-5-イミノヒダントインが生成する事実は、1905年にDieckmannら⁽³⁾によつて報告されており、反応の中間体としてフェニルカルバモイルシアニドの存在が推定されている。また最近ではビニルイソシアナートに関して同じくイミノヒダントイン環の形成が報告されている。⁽⁴⁾

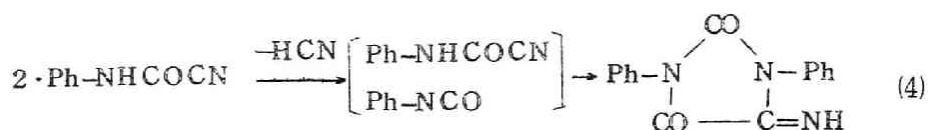
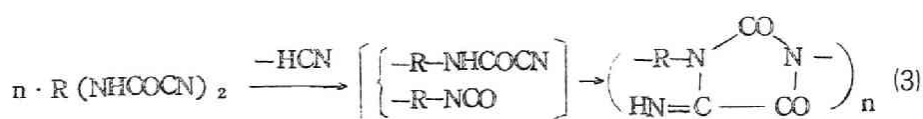


この型の反応をジイソシアナートに適用すれば、主鎖中に5-イミノヒダントイン環を有するポリマーが合成できることが期待される。ところが実際にジイソシアナートとシアン化水素とを等量反応させてポリマーを合成することは、後者が低沸点 (bp 26°C) の猛毒性化合物であるがために、実際的な困難を伴う。従つて次に示す2つの方法、(いずれもジカルバモイルシアニドをモノマーとして用いる方法である)を採用し、かなり良好な結果を得ることができた。

1. 重付加法： ジイソシアナートとジカルバモイルシアニドとを塩基性溶媒中触媒としてピリジンを用いて反応させ、ポリ(5-イミノヒダントイン)を合成する方法。モノマーの1つであるジカルバモイルシアニドは、対応するジイソシアナートとシアン化水素とから比較的容易に合成することができた。(2式)。
2. シアン化水素脱離法(重縮合法の一種)： ジカルバモイルシアニドを塩基性溶媒に溶解させ、ピリジン触媒を用いて加熱するとポリマーが得られるが、このものは第1法で得られたものとまったく同一の構造を有していることが判明した。本法は一種の重縮合反応といえるが、その機構はまず初めにシアン化水素が脱離してイソシアナート基が再生する過程を含むから、本質的には第1法と同型といえよう。(3式)。

なおこの第2法の型の脱離付加反応は低分子の反応としても今迄に知られておらず、新しい反応と思われ、この点を再確認する意味で、フェニルカルバモイルシアニドを単独で塩基性条件下で処理して予想通りN,N'-ジフェニル-5-イミノヒダントインを得ることができた。(4式)。



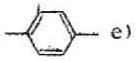



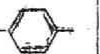

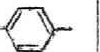










9-2 結果および考察

得られた結果を表9-1, 9-2に示した。重付加法(第1法)では一般にかなり良的なポリマーを合成することができた。ジイソシアナートとシアン化水素とを一段で反応させ、重合まで持つてゆこうとする試みは種々行つたが、満足な結果は得られなかつた。(例:表9-1, No. 11)。一方シアン化水素脱離法(第2法)で得られたポリマーは予期したほどの結果を与えなかつた。(表9-2)。第1法と比較して第2法が劣る原因は、恐らく過酷な条件、例えば高温における副反応(2ケのイソシアナート基間の閉環など)によるものであろう。このような不規則な構造が関与していることはまた、本法で得られたポリマーの分析値が必ずしも計算値と一致しないことから推定される。事実ジカルバモイルシアニドを減圧下、溶媒を使用せずに高温で溶融させて重合を行うと、得られたポリマーは極めて固い光沢ある樹脂で、一般の有機溶媒には全く不溶で、融解もせず、溶媒を使用して得られたものとはかなり異なつた性質を示した。

これらの重合反応において、適当なる塩基性良溶媒の選択が、高分子量のポリマーを得る上に極めて重要なことが判明した。特にN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を溶媒に用いた場合に最良の結果が得られた。これに対してジメチルホルムアミド(DMF)やジメチルスルホキシド(DMSO)あるいはピリジン(Pyr)を用いた場合には、生成ポリマーに対する溶解力がこれ

表 9-1 重付加法 (第 1 法) によるポリ (5-イミノヒダントイン) 合成^{a)}

No.	R in R(NHCOCN) ₂	R' in R(NCO) ₂	溶媒 ^{b)}	温度 (°C)	時間 (hr)	(η) ^{c)}	融 点 (°C)	備 考	元 素 分 析 値 (計 算 値)		
	C	H							N		
1	(CH ₂) ₄	(CH ₂) ₄	Pyr	90	24	0.08	80	溶 融 紡 糸 性	49.98 (50.29)	5.98 5.43	23.91 25.14)
2	(CH ₂) ₄	(CH ₂) ₄	NMP	160	10	0.20	105				
3	(CH ₂) ₄	CH ₃ -  -e)	Pyr	50	10	0.21 ^{d)}	>250	湿 式 紡 糸 性	56.09 (55.37)	7.06 6.71	20.43 21.53)
4	(CH ₂) ₆	(CH ₂) ₆	NMP	120	10	0.32	95				
5	(CH ₂) ₆	 -CH ₂ - 	NMP	120	10	0.36	195	フイルム強靱	62.94 (63.55)	5.80 5.12	16.98 17.79)
6	 -CH ₂ - 	(CH ₂) ₆	NMP	120	10	1.25	>250	フイルム強靱	62.40 (63.55)	5.95 5.12	17.77 17.79)
7	 -CH ₂ - 	 -CH ₂ - 	NMP	120	10	0.70	>250	フイルム強靱	68.79 (69.30)	4.80 4.00	13.34 15.16)
8		(CH ₂) ₆	NMP	120	10	0.31	>250	脆いフイルム			
9	CH ₃ -  -e)	(CH ₂) ₄	DMSO	90	7	0.17 ^{d)}	>250				
10	CH ₃ -  -e)	CH ₃ -  -e)	DMSO	90	7	0.26	>250	脆いフイルム			
11 ^{f)}	CH ₃ -  -e)	CH ₃ -  -e)	DMF	90	15	0.10	>250				

a) ビリジン触媒使用。

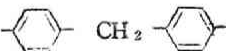

b) Pyr: ビリジン; NMP: N-メチル-2-ピロリドン; DMSO: ジメチルスルホキシド; DMF: ジメチルホルムアミド。

c) 25°C, 重合溶媒と同じ溶媒中。

d) 未精製重合溶液のまゝ測定。

f) 一段でジイソシアネートとシアン化水素より重合さす方法。

表 9-2 シアン化水素脱離法（第2法）によるポリ（5-イミノヒタン

No.	R in R(NHCOCN) ₂	b) 溶媒	温度 (°C)	時間 (hr)	[η] ^{c)}	融点 (°C)	備 考
12	(CH ₂) ₆	NMP	140	10	0.30	85-90	紡糸性あり（湿式）
13	(CH ₂) ₆	- g)	180	3	-	-	固い樹脂，不溶不融
14		NMP	140	10	0.45 ^{d)}	>250	強靱なフィルム
15	 e)	Py r	90	5	0.11	>250	

a), b), c), d), e) は表 9-1 の脚註参照。

g) 溶媒，触媒なしに減圧下重合させた。

らの溶媒では乏しいために，十分に高分子量のポリマーを得ることができなかった。また DMF の場合には加熱時，これがイソシアナート基と多少の反応を起すことが知られており，良好なポリマーを与える 1 つの原因とも考えられる。

数多くのモノマーの組合せのうち，メチレンビス（4-フェニルカルバモイルシアニド）と脂肪族あるいは芳香族ジイソシアナートとの組合せから得られたポリマーが，比較的高い重合度を示した。例えば表 9-1，No.6（ヘキサメチレンジイソシアナートとの組合せ）のポリマーは $[\eta] = 1.25$

（NMP 中 25°C）の固有粘度を有し，淡黄色の強靱なフィルムを形成することが出来た。一方テトラメチレンあるいはヘキサメチレンジ（カルバモイルシアニド）とジイソシアナート類との組合せでは，良好なポリマーを与えなかった。これらの組合せで得られたポリマーの $[\eta]$ 値はいずれも 0.40（NMP 中 25°C）よりも低い。この相異はおそらく後述する反応機構に関係があると思われる。

トリレンあるいは P-フェニレンジ（カルバモイルシアニド）をモノマーとして用いた場合は，NMP を溶媒に用いても，高分子量に達する前に，生

トイン) 合成^{a)}

元 素 分 析 値 (計 算 値)		
C	H	N
55.19 (55.37)	6.81 6.71	21.85 21.53
66.83 (69.30)	5.82 4.00	15.83 15.16

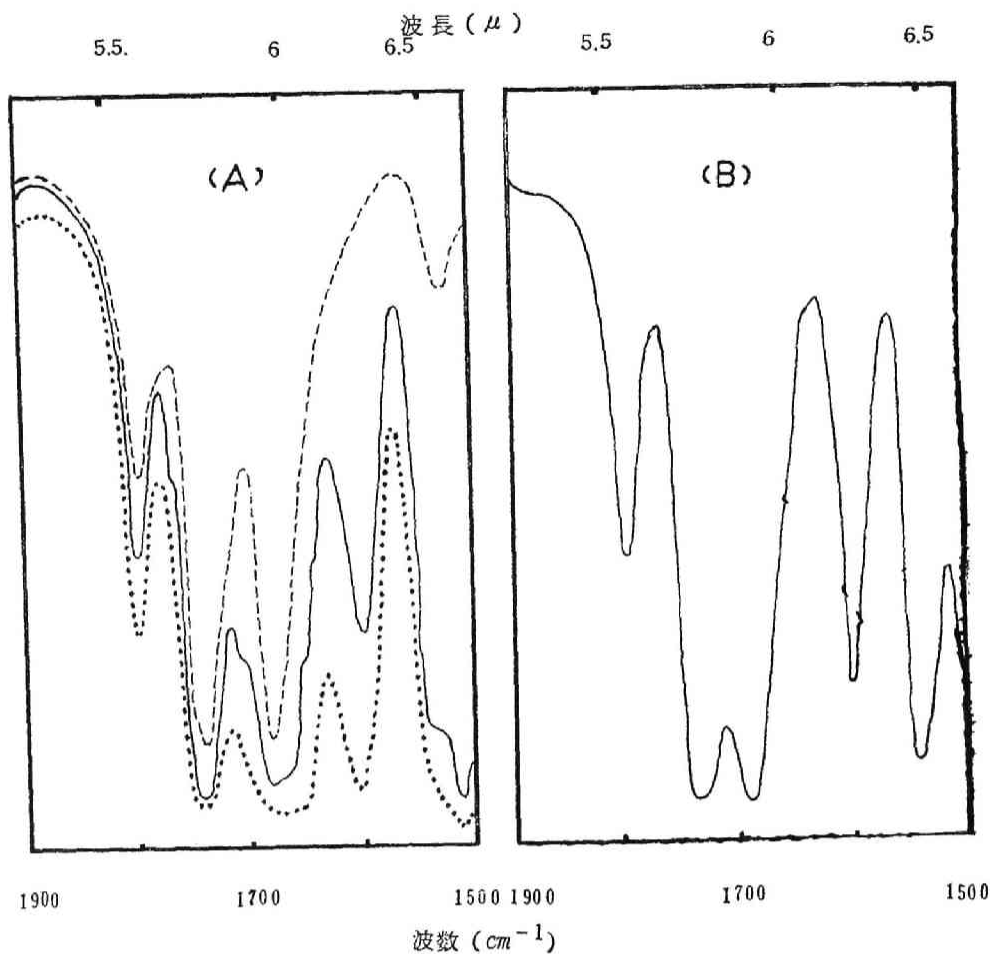
成ポリマーの分離が起こり、良好な結果が得られなかつた。恐らく2つの官能基間の鎖長が短いことに基づいているのであろう。

得られたポリマー中の5-イミノヒダントイン環の存在は、ポリマーフィルム of 赤外スペクトルを、標品のN.N'-ジフェニル-5-イミノヒダントインのそれと比較することにより確認した。図9-1, (A) にポリマーの赤外スペクトル図を示したが、1800, 1740 そして1670 cm^{-1} の3種の吸収は全ポリマーに共通して存在し、これらは標品の吸収(B)の位置とほぼ一致した。(1790, 1750 および1700 cm^{-1})。

芳香族のモノマー同志から得られるポリマーは、一般に250°C以下では不融であるが、特に大きな耐熱性は認められなかつた。例えば、メチレンビス(4-フェニルイソシアナート)とそのジ(カルバモイルシアニド)とから得られたポリマーを、耐熱性を試験する目的で熱天秤にかけたところ(加熱速度6°C/min), 300°Cより溶融することなく重量減少が始まり500°Cでは重量損失は55%にも達した(不融)。おそらく解重合でHCNの脱離が一部起つたのであろう。これに反しポリメチレン鎖を持つポリマーは、すべて比較的低い融点を示した。

重合速度ならびに生成したポリマーの重合度について定量的な測定は行わなかつたが、明らかにイソシアナート成分よりもカルバモイルシアニドのN-置換基の影響が大きいと思われる。塩基性が脂肪族にくらべて低いと思われる芳香族ジカルバモイルシアニドの方が反応性にとむことから、塩基によるカルバモイルシアニドの脱プロトン化がまず容易に起こり(カルバモイルシアニドを加熱すると容易に脱シアン化水素することが示された。), その結果生じたアニオンがイソシアナート基を攻撃して閉環を起こすと考えられ、

図 9-1 ポリ(5-イミノヒダントイン)の赤外スペクトル図



(A) ポリマー

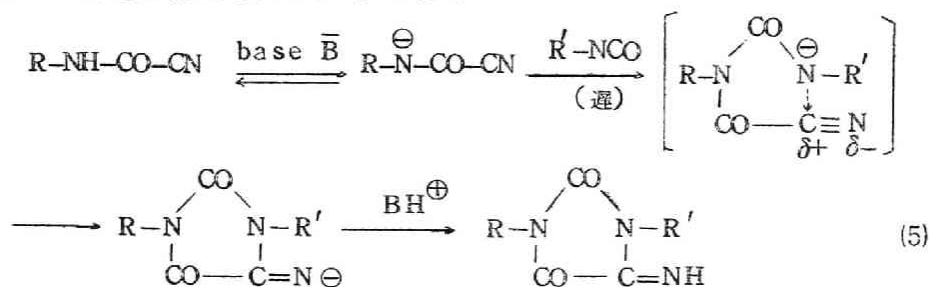
————— メチレンビス(4-フェニルカルバモイルシアニド)とメチレンビス(4-フェニルイソシアナート)からのポリマー(第1法による)。

----- テトラメチレンジカルバモイルシアニドとテトラメチレンジイソシアナートからのポリマー(第1法による)。

..... メチレンビス(4-フェニルカルバモイルシアニド)からのポリマー(第2法による)。

(B) N, N'-ジフェニル-5-イミノヒダントイン

こゝが律速と推察される。(5式)。



他の機構として、触媒（第3アミン）によるイソシアナート基の活性化，続いて律速的にカルバモイルシアニドのシアノ基を攻撃するという考え方は，不適当と思われる。その理由はイソシアナート成分の置換基による重合反応への影響が極めて小さいからである。

9-3 実験の部

A. モノマー類

a) ジイソシアナート類

市販のメチレンビス（4-フェニルイソシアナート）およびトリレンジイソシアナート（2, 6-体 20%，2, 4-体 80%の混合物）は蒸留により精製した。テトラメチレンジイソシアナート，ヘキサメチレンジイソシアナートおよびP-フェニレンジイソシアナートは，対応するジアミンからホスゲン法により合成した⁽⁶⁾。

b) ジカルバモイルシアニド類

ジカルバモイルシアニド合成の具体例として次にヘキサメチレンジ（カルバモイルシアニド）の合成について述べる。

80 ml のジオキサン中に 20 g (0.74 mol) の液体シアン化水素を加え，これを 5 °C に冷却し攪拌しつつ 1 g のピリジンを加え，更に滴下ロートよ

り 16 g (0.1 mol) のヘキサメチレンジイソシアナートを滴下した。滴下後攪拌しつつ 3 時間かかつて徐々に室温に戻し、さらに 40~50°C に加温して 8 時間反応させた。反応終了後減圧下過剰のシアン化水素と溶媒のジオキサンを除去すると、ジカルバモイルシアニドの白色固体が得られた(定量的)。このものをアセトン-ベンゼン混合溶媒より再結晶した。mp 100~101°C。このものゝ赤外スペクトルは 1670 (カルボニル, 強) および 2250 (ニトリル, 弱) cm^{-1} の特性吸収を示した。

分析値 ; C 54.52, H 6.55, N 24.90 %

計算値 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$) ; C 54.04, H 6.35, N 25.21 %

一方芳香族ジイソシアナートの場合には、触媒としてピリジンを使用しなくとも反応は円滑に起つた。ピリジンを使用した場合には、しばしばジイソシアナートの重合や、カルバモイルシアニドの重合が起るようであつた。従つてメチレンビス(4-フェニルカルバモイルシアニド)合成の場合には、対応するジイソシアナートを室温以下でシアン化水素と反応させて(ピリジンなし)ほぼ定量的に得ることができた。エーテルより再結晶, 150°C にて分解。

分析値 ; C 67.38, H 4.32, N 17.92 %

計算値 ($\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$) ; C 67.07, H 3.98, N 18.41 %

B 重合反応

第 1 法および第 2 法についてそれぞれ具体例を次に掲げることにより、操作法を示した。

第 1 法) ; メチレンビス(4-フェニルカルバモイルシアニド)(I) とヘキサメチレンジイソシアナート(II) との重付加反応。

30 ml の N-メチル-2-ピロリドン中に 4.56 g (0.015 mol) の I を溶解し、これに 2.52 g (0.015 mol) の II を加えて室温にて 2 時間攪拌した。この間に既にある程度の粘度上昇が認められた。のち数滴のピリジンを加え

てから徐々に加熱し、120~130℃にて攪拌すると、部分的に固体の析出が起つたので更に溶媒を40 ml加えてこれを溶解した。更に130℃で10時間加熱したのち、溶媒を減圧下半分迄留去し、残った粘稠な溶液を冷却し、メタノール中に投じてやゝ着色したポリマー沈澱を得た。収率90%以上。

第2法) ; メチレンビス(4-フェニルカルバモイルシアニド) (I) の脱シアン化水素法による重縮合反応。

5.0 g (0.016 mol) のIと、0.5 g のピリジンとを40 ml のN-メチル-2-ピロリドン中に溶かし、攪拌しつつ徐々に110℃迄加熱すると、反応系がゲル化を開始したので、更に40 ml の溶媒を加えてこれを溶解した。のち140℃にて10時間加熱した。冷却後減圧下溶媒を半分留去してから残った粘稠溶液をメタノール中に投じて、黄色粉末ポリマーを得た。収率90%以上。

引用文献

- (1) 小田ら, 高分子化学 17, 72 (1960) .
- (2) たとえば R.W.Lenz, C.E.Handlovits, J.Org.Chem., 25, 813 (1960).
K.Macura, Th. Cieser, Ann., 564, 64 (1949) .
- (3) W.Dieckmann, H.Kammerer, Ber., 38, 2977 (1905).
- (4) R.C.Schulz, Angew. Chem., 74, 250 (1962) .
- (5) M.L.Weiner, J.Org. Chem., 25, 2245 (1960) .
- (6) 岩倉, 宇野, 林 "高分子実験学講座" Vol. 11, p.133, 共立出版 (1958) .

10章 結 語

以上、小員環化合物主としてシクロプロパンおよびエポキシドに関して研究を行つた。その要点を総括すると次の通りである。

1. 1, 2- シクロプロパンジカルボン酸を出発物質として得られる二官能性誘導体（シスおよびトランス異性体）を用いて、シクロプロパン環を主鎖中に含むポリマーを各種合成した。その内容はポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリイミノヒダントインそして1-ナイロンである。まずポリアミド合成では界面重縮合法を用いて優れたポリマーを得ることができた。ポリエステル合成では特に良好な結果は得られず、ポリウレタンでは1種類だけ優れたポリマーを得た。ポリイミノヒダントインおよびシス-1, 2-ジイソシアナートの環化重合物である1-ナイロン型ポリマーでは特に優れたポリマーは得られなかつた。以上の重合をシス、トランス両異性体についてそれぞれ行い、得られたポリマーを比較してトランス体からのものがシス体からのものより、一般的にかなり優れていることを見出した。

2. 1, 2- シクロプロパンジカルボン酸より非対称型 1, 2- 置換シクロプロパンを合成した。すなわちシス体からはビスクロラクトン（2-ケト-3-オキサビシクロ〔3, 1, 0〕ヘキサン）およびビスクロウレタン（2-アザ-3-ケト-4-オキサビシクロ〔4, 1, 0〕ヘプタン）を合成し、トランス体からはシス誘導体に対応する2-メチロールシクロプロパンカルボン酸エステル、2-メチロールシクロプロパンイソシアナートをそれぞれ合成した。トランス誘導体については同種分子間の重縮合、重付加反応によりポリエステル、ポリウレタンをそれぞれ合成した。

3. シス-1,2-ジメチロールシクロプロパン誘導体の脱水閉環反応, およびジヒドロフランへのカルベン付加で3-オキサビシクロ〔3, 1, 0〕ヘキサン誘導体を合成した。さらに脱水閉環反応の中間体であるシクロプロピルカルビニル型カチオンの挙動について考察した。また得られたビシクロエーテルのN.M.R. スペクトルが特異性を示す事実を見出した。

4. ジビニルシクロプロパン誘導体の出発物質として, トランス-1,2-シクロプロパンジカルボン酸塩化物の還元によりトランス-1,2-ジホルミルシクロプロパンを合成した。このものは極めて不安定で単離は困難であった。さらにトランス-1,2-ジベンゾイルシクロプロパンの **Wadsworth** 反応を行つたところ, ジビニル化合物は得られず, モノビニル誘導体のみが得られることを認めた。

5. 2つの同種置換基を持つトランス-1,2-シクロプロパン誘導体を11種合成し, そのN.M.R. スペクトルを測定して, 環上水素の化学シフトおよびスピンスピン結合定数を求めた。さらにトランス-1,2-ジメチロールシクロプロパンのメチロール基の自由回転が妨げられている事実を発見した。

6. エポキシドのラジカル反応, 特にラジカル攻撃によるエポキシ環の付加開環性に関して研究を行つた。まず初めにスチレンオキシドおよびフェニルグリシジルエーテルの過酸化物開始剤による開環重合性について, 得られたポリマーの構造より検討を行つた。

次に環上に水素を持たぬエポキシドとして, トリメチルグリシッド酸エステルを選び, これと過酸化ジ-*t*-ブチルを用いてラジカル反応を行い, その生成物を検討することによりラジカル付加開環反応が明らかに起こつていることを確認した。その際に環上の共役性置換基が, エポキシ開環方向に影響を及ぼすことも認めた。

7. ノルボルネンカルボン酸のエキソおよびエンド両異性体、さらに両異性体の混合酸と芳香族ジヒドロキシ化合物とよりビスエステルを合成し、次にこれらをエポキシ化してビスエポキシドを合成し、各異性体（エキソ・エキソ，エンド・エンド）について比較検討を行った。さらにビスエポキシドのカチオン重合を若干試みた。

8. 5員環として、イミノヒダントイン環を含むポリマーを合成した。ここではジイソシアナートとシアン化水素との付加物であるジカルバモイルシアニドとジイソシアナートとの重付加反応，およびジカルバモイルシアニド自身を脱シアン化水素させることによる自己重縮合反応の2法を用いた。得られた結果はかなり良好で二，三のポリマーは極めて良質のフィルムを形成した。

以上の研究は次の通り発表した。

シクロプロパン環を持つポリマーの合成

庄野，奥，小田，工化誌，65，16 (1962)。

R.ODA, T.SHONO, A.OKU, H.TAKAO, Makromol. Chem.,
67，124 (1963)。

A.OKU, T.SHONO, R.ODA, Makromol. Chem., ^{投稿中}69, No.10, 114 (1966)。

小田，庄野，奥，高尾，森川，日本化学繊維研究所，講演集第21集 p.67 (1965)。

シクロプロパン環を持つビスクロラクTONの合成と若干の重合

鳴井，庄野，奥，小田，工化誌，69，1488 (1966)。

3-オキサビシクロ〔3, 1, 0〕ヘキサン誘導体の合成

T.SHONO, A.OKU, T.MORIKAWA, M.KIMURA, R.ODA,
Bull. Chem. Soc. Japan, 38，940 (1965)。

トランス-1, 2-ジホルミルシクロプロパンの合成

庄野，浜田，奥，小田，工化誌，69，No.11 (1966)。

トランス-1,2-シクロプロパン誘導体のN.M.R.スペクトル

T. SHONO, T. MORIKAWA, A. OKU, R. ODA, *Tetrahedron Letters*, 14, 791 (1964).

過酸化物開始剤によるエポキシドの重合

A. OKU, M. OKANO, R. ODA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37, 570 (1964).

グリシッド酸エステルのアセトニル型ラジカルによるラジカル的開環反応

奥, 岡野, 庄野, 小田, *工化誌*, 68, 821 (1965).

総説: 環状エーテルのラジカル的開環反応

A. OKU, M. OKANO, R. ODA, *Bull. Institute for Chem. Research, Kyoto Univ.*, 43, 303 (1965).

ノルボルネンカルボン酸からのビスエポキシドの合成と若干の重合

浜田, 庄野, 奥, 小田, *工化誌*, 投稿中 69, No.10, 114 (1966).

ポリ(5-イミノヒダントイン)

A. OKU, M. OKANO, R. ODA, *Makromol. Chem.*, 78, 186 (1964).

